

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-299119

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		B		
C 0 8 K 3/00	K A A	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00		7242-4 J		
H 0 1 B 1/06		A 7244-5 G		
H 0 1 M 6/18		E		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 21 頁)

(21)出願番号 特願平5-22014

(22)出願日 平成5年(1993)1月14日

(31)優先権主張番号 特願平4-27463

(32)優先日 平4(1992)1月20日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 松本 守彦

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 市野 敏弘

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 西 史郎

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

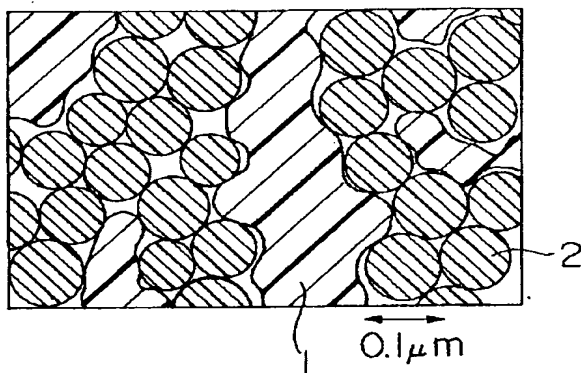
(74)代理人 弁理士 志賀 正武

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】高イオン伝導率を有し、製造が容易でコストが安く、しかも機械的強度に優れた高分子固体電解質及びその製造方法を提供する。

【構成】相分離構造を有する高分子マトリクス中に電解質溶液を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質。この高分子マトリクスは、高極性高分子相と低極性高分子相からなり、この高極性高分子相には前記電解質溶液が含浸され、イオン導伝路1を形成しており、また、低極性高分子相は支持相2を形成している。さらに、本発明の高分子固体電解質は、低極性高分子支持相中に網目状に電解質溶液が存在し、第2のイオン伝導路3を形成しているもよい。相分離構造を有する高分子マトリクスを作製する工程と、その高分子マトリクス中に電解質溶液を含浸する工程からなる高分子固体電解質の製造方法。及び、相分離構造を有し、電解質を含んだ高分子マトリクスを作製する工程と、その電解質を含んだ高分子マトリクス中に電解質を溶解する液体を含浸する工程からなる高分子固体電解質の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 相分離構造を有する高分子マトリクス中に、電解質溶液を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】 前記相分離構造を有する高分子マトリクスが高極性高分子相と低極性高分子相からなり、前記電解質溶液が、その高極性高分子相に含浸されたことを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 前記相分離構造を有する高分子マトリクスが高極性高分子相と低極性高分子相からなり、前記電解質溶液が、その高極性高分子相に含浸され、なおかつその低極性高分子相の一部にも存在することを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 相分離構造を有する高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】 相分離構造を有し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに、電解質を溶解する液体を含浸させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子固体電解質とその製造方法に関し、より詳しくは、リチウム電池などの高エネルギー密度電池に適用できる十分なイオン伝導率を有し、製造が容易でコストが安く、しかも機械的強度に優れた高分子固体電解質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型、携帯電子機器用の電源として、高エネルギー密度を有し、なおかつ充電可能な電池のニーズが高まっている。このようなニーズを満たす電池の代表的な例がリチウム二次電池である。しかし、現在市販されているリチウム二次電池は、その内部に電解質として有機電解液を有しているため、液漏れ、デンドライトショート等に課題が残されている。そこで、電解質の固体化、即ち固体電解質を用いた全固体型電池の実現が強く望まれている。固体電解質としては、無機材料からなるものと高分子材料からなるものが知られているが、高分子固体電解質は大面積の加工が容易であることから、スパッタ法等の真空プロセスによって作製される無機固体電解質よりも、大容量化が可能であり、製造コストの低減も期待できる。また、高分子固体電解質は、柔軟なシート状等の種々の形状に加工することができるので、任意の形状の電池が作製可能になり、電子機器のカスタム化に貢献できる。

【0003】高分子固体電解質に関しては、これまでにポリエチレンオキシド等のポリエーテル類が盛んに研究されている(R.Spinder and D.F.Shriver, J.Amer.Che

m.Soc., 21,648(1988))。これらは、高分子鎖の熱運動(セグメント運動)に伴って、高分子鎖に包接されたイオンが移動するタイプ(ポリエーテルタイプ)の固体電解質である。また、最近では、極性高分子(ポリアクリロニトリル)中に、金属塩電解液を含浸したもの(M.Watanabe et al., J.Polym.Sci.Polym.Phys., 21, 939(1983))や、極性高分子、電解液、及び感光性架橋剤からなる液状混合物を紫外線照射により硬化させたもの(K.M.Abraham and M.Alangir, J.Electrochem.Soc., 137, 1657(1990))等の極性高分子タイプが報告されており、このタイプの固体電解質の中には、 10^{-3} S/cmのイオン伝導率を達成しているものもある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記ポリエーテルタイプの固体電解質では、室温付近での高分子鎖のセグメント運動に限界があるため、 10^{-4} S/cmを越える高イオン伝導率の発現は困難であった。さらに、高分子鎖の運動を大きくさせることによりイオン伝導率を向上させるためには、分子量を下げたり、高分子を軟化させる必要があるため、高分子固体電解質の機械的強度を大幅に低下させる結果を招いていた。また、極性高分子タイプの固体電解質では、極性高分子中に金属塩電解質を含浸することは、その極性高分子自体を可塑化することになるため、機械的強度は大幅に低下する。また、紫外線照射という危険でコスト高な工程を経るなど、製造方法にも問題を残していた。従って、本発明は、十分なイオン伝導率を有し、なおかつ製造が容易でコストが安く、しかも機械的強度に優れた高分子固体電解質と、その製造方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、高極性高分子相と低極性高分子相とからなる相分離構造を有する高分子マトリクス中に、電解質溶液を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質によって解決できる。また、そのような高分子固体電解質は、相分離構造を有する高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させる方法、または、相分離構造を有し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスに、含まれた電解質を溶解する液体を含浸させる方法によって作製される。

【0006】以下に、本発明の高分子固体電解質を詳細に説明する。本発明の高分子固体電解質は、相分離構造を有する高分子マトリクス中に電解質溶液を含有してなることを特徴としており、この高分子固体電解質は、後に述べる製造方法の違いによって生じる形態の違いにより、3種類に分類することができる。即ち、低極性高分子粒子を凝集して形成された低極性高分子相(支持相)と、高極性高分子粒子を凝集して形成された高極性高分子相に電解質溶液を含浸した無定形のイオン伝導路とか

らなり、その支持相が粒子形状を保持しているものと、同様に粒子形状を保持した支持相と、無定形のイオン伝導路、さらに支持相中に網目状に形成された第2のイオン伝導路からなるもの、及び低極性高分子粒子または低極性高分子と高極性高分子粒子または高極性高分子を溶媒に溶解した後、溶媒を除去したもので、ともに無定形な支持相とイオン伝導路を有するものの3種類である。以下に図面に従って説明する。

【0007】図1は、粒子形状を保持した高分子固体電解質の一例の構造を示す図であり、低極性高分子粒子としてポリスチレン／ポリブタジエンラテックス（SBR）粒子、高極性高分子粒子としてポリアクリロニトリル／ポリブタジエンラテックス（NBR）粒子を用いて作製した高分子固体電解質の超薄切片の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を模式的に表した図である。図中1は、イオン伝導路であり、このイオン伝導路はNBR粒子凝集体に電解質溶液を含浸させて、無定形に形成されている。また、このイオン伝導路1は、粒子形状を保持したSBR凝集体からなる支持相2に取り囲まれている。ここで、ラテックス粒子とは、安定剤存在下で高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液（ラテックス）から、その分散媒体を除去することによって得られた高分子粒子を意味し、その粒子表面には前記安定剤が残存しているものと定義する。

【0008】図2は、粒子形状を保持した高分子固体電解質のもう一つの形態を示す図であり、図1と同様にイオン伝導路1と支持相2を有し、さらに、支持相2中に網目状に電解質溶液からなる第2のイオン伝導路3が形成されている。図3は、均一な相からなる高分子固体電解質の一例を示す図であり、ともに無定形で均一に形成されたイオン伝導路1と支持相2の2相構造を有している。

【0009】ここに示したように、本発明の高分子固体電解質では、低極性高分子相からなる支持相2によって機械的強度が保たれ、イオン伝導路1を形成する高極性高分子相に含浸された電解質溶液及び／又は支持相2中に網目状に形成された第2のイオン伝導路3に存在するの電解質溶液中のイオンの移動によってイオン伝導性が発揮されるため、従来の高分子固体電解質に比較して大幅なイオン伝導性の向上が達成される。

【0010】本発明の高分子固体電解質のイオン伝導路1を形成する高極性高分子相に用いられる高極性高分子成分としては、電解質溶液を含浸できる極性の高い高分子であれば特に限定されず、例えば、次のような高分子が単独あるいは混合されて用いられる：ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメタクリル酸（及び金属塩）、ポリアクリル酸（及び金属塩）、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポ

リエチレンイミン、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、及びこれらの誘導体。また、これらの高極性高分子成分を含む共重合体、例えばポリアクリロニトリル／ポリブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル／ポリスチレン共重合体、ポリアクリロニトリル／ポリブタジエン／ポリスチレン共重合体、ポリアクリロニトリル／ポリイソブレン共重合体等は、あらゆる種類の電解質溶液を多量に含浸することができるので、上記高極性高分子成分として好適に使用することができる。中でも、ポリアクリロニトリル／ポリブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル／ポリイソブレン共重合体は、柔軟でゴム弾性を持つため、電極と良好な密着性を示すため特に好ましい。これらの共重合体中の高極性高分子成分、上記の例ではポリアクリロニトリル成分の含有率は、10重量%以上であることが好ましい。

【0011】一方、本発明の高分子固体電解質の支持相2を形成する低極性高分子相に用いられる低極性高分子成分としては、高極性の液体である電解質溶液の含浸が無視できる程度に少ない材料、即ち極性の低い高分子であれば特に限定されず、例えば炭化水素系高分子やその共重合体が好適である。具体的には、次のような高分子が挙げられる：ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイソブテン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリブチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ（2-エチルヘキシルアクリレート）、ポリジブチルフタレート、ポリビニルブチルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、及びこれらの誘導体並びにこれらの成分を含む共重合体。これらのうち、特にポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン等の共役ジエン結合を含むポリマーから作製した高分子固体電解質は、柔軟でゴム弾性を持ち、電極と良好な密着性を示すことから好適である。

【0012】本発明の高分子固体電解質のイオン伝導路1を形成する電解質溶液の構成要素である電解質は、作製する高分子固体電解質の用途によって異なり、特に限定されない。例えば、リチウム電池への応用を考えると、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiNbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$ 等のリチウム塩が単独あるいは混合して用いられる。また、この電解質溶液の溶媒は、使用する電解質を溶解するものなら特に限定されないが、同様にリチウム電池への応用を考えると、上記のリチウム塩を溶解する溶媒、例えば、ポリビレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の

非プロトン性極性溶媒及びこれらの混合物が好適に用いられる。なお、この電解質溶液の濃度は、重量モル濃度で0.01~5mol/kgとするのが好ましい。

【0013】また、本発明の高分子固体電解質を構成する高極性あるいは低極性高分子成分は、極性有機成分を含んでいてもよい。この極性有機成分は、高分子粒子を分散媒体に分散させた際、界面活性作用を発揮して高分子粒子の分散を助ける働きをするもので、高分子鎖にカルボキシル基を導入するカルボキシル変性が最も一般に知られている。その極性有機成分は、高分子鎖あるいは高分子粒子を構成する高分子分子鎖中に共有結合により直接組み込まれるが、例えば、次のようなものが単独あるいは混合して用いられる：アクリル酸及びその金属塩、メタクリル酸及びその金属塩、エタクリル酸及びその金属塩、イタコン酸及びその金属塩、スチレンスルホン酸及びその金属塩、エチレンスルホン酸及びその金属塩、不飽和脂肪酸及びその金属塩、酢酸ビニル、アクリロニトリル等。これらの極性有機成分は、共重合、グラフト重合という形で、あるいは高分子粒子主成分の官能基に直接反応させて、共有結合により高分子粒子に組み込まれている。また、高分子粒子の主成分を、硫酸等で処理して極性有機成分を導入してもよい。

【0014】さらに、本発明の高分子固体電解質を構成する高極性あるいは低極性高分子成分は、架橋成分を含んでいてもよい。この架橋成分は、高分子粒子間、高分子粒子内、高分子鎖間、あるいは高分子鎖内で架橋構造を形成、高分子マトリクスの機械的強度を向上させる働きをするものである。その架橋成分は、高分子成分あるいは高分子粒子を構成する分子鎖に2種類以上の極性有機成分を共有結合させることによって導入される。即ち、2種類以上の極性有機成分を有する高分子成分、高分子粒子を加熱することにより、高分子粒子内及び高分子粒子間に架橋反応を起こさせ架橋成分を形成させる。このような架橋反応としては、エステル化反応、アミド化反応、エポキシ基開環反応等が挙げられる。この架橋を分子間あるいは分子内で行わせるためには、アミド基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基2種類以上を高分子鎖に持たせればよい。そのような高分子を自己架橋性高分子と呼ぶ。例えば、前述の高分子粒子主成分のモノマーと、架橋性モノマー2種類以上を共重合させれば、自己架橋性高分子を得ることができる。その架橋性モノマーとしては、特に限定しないが、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が好適に使用される。

【0015】さらに、本発明の高分子固体電解質を構成する高極性あるいは低極性高分子相には、安定剤が含ま

れていてもよい。その安定剤としては、高分子粒子分散液を安定させる機能を有するものなら特に限定されないが、界面活性剤が好適であり、例えば、次のようなものが挙げられる：脂肪酸金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキル硫酸金属塩、ジオクチルスルホン酸金属塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリエーテル変性シリコンオイル、及びこれらの混合物。また、安定剤として、分散媒体溶解性高分子等を単独あるいは上記界面活性剤と併用して使用してよい。この分散媒体溶解性高分子は、分散媒体によって異なるが、例えば、水を分散媒体とした場合には、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸金属塩、メチルセルロース、ポリオキシエチレン、ポリビニルピロリドン等が単独あるいは混合して好適に用いられる。

【0016】次に、本発明の高分子固体電解質の製造方法について説明する。本発明の高分子固体電解質の製造方法は、高極性高分子成分と低極性高分子成分からなる高分子マトリクスを作製する工程と、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させる工程とから成り立っている。その高分子マトリクスを作製する工程においては、次の3種類の方法が採用される。方法A：高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から、その分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製する方法。方法B：高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から、その分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスを溶媒に溶解し、さらにその溶媒を除去して再び高分子マトリクスを作製する方法。方法C：高極性高分子と低極性高分子を溶媒に溶解し、その溶媒を除去することによって高分子マトリクスを作製する方法。

【0017】また、その高分子マトリクスに電解質溶液を含浸させる工程においても、次の2種類の方法が採用される。

方法a：高分子マトリクスを作製した後に電解質溶液を含浸させる方法。

方法b：高分子マトリクスを作製する工程において、高分子粒子分散液あるいは高分子溶液に電解質を溶解しておき、分散媒体あるいは溶媒を除去して電解質を含んだ高分子マトリクスを作製し、その後、電解質を溶解する液体を含浸させる方法。

【0018】高分子マトリクスを作製する工程において、上記方法A、B、Cいずれを採用した場合でも、各々について方法aあるいはbの2通りの、電解質溶液を含浸させる工程を組み合わせることができるので、本発明の高分子固体電解質の製造方法は、それらを組み合わ

せた6通りの方法を取ることができる。それら各々の製造方法について、以下に詳細に説明する。

【0019】〔製造方法1（方法Aと方法aの組合せ）〕

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製した後、電解質溶液を含浸させるものである。原料となる高分子粒子分散液の作製方法は、高極性高分子と低極性高分子とで違いはなく、具体的には、水系分散媒体中で、モノマーを乳化重合させて作製するのが好ましい。この乳化重合法による高分子分散液の作製方法は一般的に知られており、以下に概説するような方法である。水中に界面活性剤を臨界ミセル濃度以上に加え、主成分モノマーを導入すると、主成分モノマーの一部は界面活性剤ミセル内部に取り込まれる。水溶性の重合開始剤（例えば、過硫酸金属塩等）を加え、加熱すると重合開始剤ラジカルが発生し、これがモノマーで満たされたミセルに入り込むと、主成分モノマーが重合して高分子粒子が合成される。この重合反応により高分子粒子が成長している間、主成分モノマーは乳化されたモノマー滴から水中溶解を経て、反応場であるミセルに供給される。適当な時間が経過した後、冷却することにより、重合反応を終了させ、高分子粒子分散液を得る。

【0020】高分子粒子の径は、重合時間を調整することで制御でき、その粒径を0.01~500 μ mに調整したものが好適に用いられる。また、この反応混合液は極性有機成分モノマーや架橋成分モノマーを含んでいてもよく、その場合、それらの極性有機成分モノマーや架橋成分モノマーも、反応場であるミセルにおいて重合反応を起こし、主成分との共重合体が得られる。この極性有機成分は、主成分との相溶性が低いので、高分子粒子の外周近くに、より多く分配される。主成分と極性有機成分の構成比は、特に限定されないが、主成分高分子を20%以上含むのが望ましい。作製した高分子粒子分散液には、さらに界面活性剤、分散媒体可溶高分子等の安定剤を加えてもよい。また、この高分子分散液は、アルコール等の極性溶媒中、分散重合で製造しても良いし

(Y.Almog, et al., British Polymer Journal, 14, 131(1982))、さらに、この高分子分散液は、高分子溶液を分散媒体に展開、分散させて粒子化し、安定剤により安定化させて作製してもよい。

【0021】上記のようにして作製した低極性高分子分散液と高極性高分子分散液を所望の比で混合し、機械的に攪拌する。次に、その混合分散液を基板上にキャストし、加熱乾燥により分散媒体を除去して、高分子粒子の凝集体からなるフィルム状の高分子マトリクスを得ることができる。その加熱方法は通常の方法でよく、減圧状態で行ってもよい。しかし、均一な高分子マトリクスを作製するには、用いた高分子粒子の成分のガラス転位温

度以上に加熱することが好ましい。

【0022】高極性高分子粒子と低極性高分子粒子の混合比率は、特に限定されないが、高イオン伝導性と、機械的強度の両方を発現させるには、どちらも10重量%以上混合するのが好ましい。高分子粒子として、架橋成分を有する自己架橋型高分子粒子を用いた場合には、上述したような分散媒体の除去を行なう際に、加熱により高分子粒子内または高分子粒子間で架橋反応を起こすことになる。この架橋構造の導入により、得られる高分子固体電解質の機械的強度が向上する。また、この架橋反応を起こさせるためには、100℃以上に加熱するのが好ましい。また、必要に応じて加圧プレスして、高分子マトリクスを任意の形状に成形してもよい。一方、用いた分散媒体が、その固体電解質を使用する環境、例えば電池等に対して悪影響を与えるときには、その分散媒体の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組み合わせ、分散媒体を完全に除去するのが好ましい。このようにして作製した高分子マトリクスを、電解質溶液中に浸漬して、その電解質溶液を高分子マトリクス中含浸させる。含浸させる電解質溶液の量は、高分子マトリクスを電解質溶液に浸漬する時間によって制御できるが、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上含浸させるのが好適である。

【0023】〔製造方法2（方法Aと方法bの組合せ）〕

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた電解質を溶解した高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、電解質を溶解する溶媒を含浸させるものである。原料となる電解質を溶解した高分子粒子分散液の作製方法は、予め高極性高分子分散液と低極性高分子分散液のどちらか一方または両方に電解質を溶解させ、それらの分散液を混合しても良いし、まず高極性高分子分散液と低極性高分子分散液を混合し、その混合分散液に電解質を溶解しても良い。なお、これらの高分子分散液の作製方法は、製造方法1と同様である。

【0024】このようにして作製された電解質を溶解した高分子分散液から分散媒体を除去して電解質を含んだ高分子マトリクスを作製する。その方法は、製造方法1と同様である。次に、この電解質を含んだ高分子マトリクスを、含まれている電解質を溶解する液体の中に浸漬して、その液体溶媒を含浸させるとともに、含まれている電解質を溶解させ、高分子固体電解質とする。含浸させる液体溶媒の量は、浸漬時間によって制御されるが、得られた高分子固体電解質の10重量%以上とするのが好ましい。ここで、含浸させる液体は、溶媒単独でも良いし、高分子マトリクスに含まれている電解質と同種のあるいは異種の電解質を含む電解質溶液であってもよい。

【0025】〔製造方法3（方法Bと方法aの組合

せ)]

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、高分子マトリクスを作製した後、その高分子マトリクスを溶媒に溶解し、その溶媒を除去して再び高分子マトリクスとした後、電解質溶液を含浸させるものである。高分子分散液の作製方法、及びその分散液からの高分子マトリクスの作製方法は、製造方法1と同様である。

【0026】次に、得られた高分子マトリクスを低あるいは中極性の溶媒に溶解した後、その溶媒を除去して再び高分子マトリクスを作製する。ここで、高分子マトリクスを溶解する溶媒は、例えばニトロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、プロパノール、イソプロパノール等が好適に用いられる。これらの溶媒の除去方法は、加熱によるのが好ましく、常圧下でも減圧下でも良い。また、好ましくは、高分子マトリクス成分の、ガラス転位温度以上に加熱するのが好ましい。また、高分子マトリクスの溶解に使用した溶媒が、その固体電解質を使用する環境、例えば電池等に対して悪影響を与えるときには、その溶媒の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組み合わせ、その溶媒を完全に除去するのが好ましい。このようにして、再び作製した高分子マトリクスを電解質溶液に浸漬して、その電解質溶液を含浸させる。含浸させる電解質溶液の量は、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0027】[製造方法4(方法Bと方法bの組合せ)]

この方法は、高極性高分子粒子と低極性高分子粒子を分散媒体に分散させた電解質を溶解した高分子粒子分散液から分散媒体を除去し、電解質を含む高分子マトリクスを作製した後、その電解質を含む高分子マトリクスを溶媒に溶解し、その溶媒を除去して再び電解質を含む高分子マトリクスとした後、その電解質を溶解する溶媒を含浸させるものである。電解質を含む高分子分散液の作製方法、及びその分散液からの電解質を含む高分子マトリクスの作製方法は、製造方法2と同様である。次に、得られた電解質を含む高分子マトリクスを低あるいは中極性の溶媒に溶解した後、その溶媒を除去して再び電解質を含む高分子マトリクスを作製する。この作製方法は、製造方法3におけるものと同様である。このようにして、再び作製した電解質を含む高分子マトリクスをその電解質を溶解する溶媒に浸漬して、その溶媒を含浸させる。含浸させる溶媒の量は、得られた高分子固体電解質

に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0028】[製造方法5(方法Cと方法aの組合せ)]

この方法は、高極性高分子成分と低極性高分子成分を溶媒に溶解し、その溶媒を除去して高分子マトリクスとした後、電解質溶液を含浸させるものである。まず、所望の重量比の高極性高分子成分と低極性高分子成分を溶媒に溶解する。その溶媒としては、低あるいは中極性の溶媒が好適に使用され、例えばニトロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、プロパノール、イソプロパノール等が好適に用いられる。

【0029】高極性高分子成分と低極性高分子成分の混合割合は、特に限定されないが、高イオン伝導性と、機械的強度の両方を発現させるには、どちらも10重量%以上混合するのがこのましい。次に、これらの溶媒を除去して高分子マトリクスを作製するが、その除去方法は、加熱によるのが好ましく、常圧下でも減圧下でも良い。また、好ましくは、高分子マトリクス成分の、ガラス転位温度以上に加熱するのが好ましい。また、高分子マトリクスの溶解に使用した溶媒が、その固体電解質を使用する環境、例えば電池等に対して悪影響を与えるときには、その溶媒の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組み合わせ、その溶媒を完全に除去するのが好ましい。高分子として、架橋成分を有する自己架橋型高分子を用いた場合には、上述したような溶媒の除去を行なう際に、加熱により高分子内または高分子間で架橋反応を起こすことになる。この架橋構造の導入により、得られる高分子固体電解質の機械的強度が向上する。また、この架橋反応を起こさせるためには、100℃以上に加熱するのが好ましい。また、必要に応じて加圧プレスして、高分子マトリクスを任意の形状に成形してもよい。このようにして作製した高分子マトリクスを電解質溶液に浸漬して、その電解質溶液を含浸させる。含浸させる電解質溶液の量は、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0030】[製造方法6(方法Cと方法bの組合せ)]

この方法は、高極性高分子と低極性高分子及び電解質を溶媒に溶解し、その溶媒を除去して電解質を含む高分子マトリクスとした後、その電解質を溶解する溶媒を含浸させるものである。まず、所望の重量比の高極性高分子と低極性高分子及び電解質を溶媒に溶解する。その方法及び用いる溶媒は、製造方法5と同様である。次に、その溶媒を除去して電解質を含む高分子マトリクスを作製するが、その溶媒除去方法は製造方法5と同様である。

11

このようにして作製した電解質を含む高分子マトリクスをその電解質を溶解する溶媒に浸漬して、その溶媒を含浸させるとともに、含まれた電解質を溶解する。含浸させる溶媒の量は、得られた高分子固体電解質に対して10重量%以上とするのが好ましい。

【0031】このような製造方法によれば、高分子粒子の分散、高分子の溶解、溶媒除去、及び液の含浸等の簡易でコストの低い操作によって上記の優れた特性を持つ高分子固体電解質を製造することが可能になる。

【0032】なお、本発明の高分子固体電解質は、上記の製造方法のいずれを採用するかによって、得られる高分子固体電解質の微細構造が異なることがわかってい10
る。製造方法1で製造した高分子固体電解質は、図1に示したような、電解質溶液が含浸された無定形の高極性高分子相（イオン伝導路1）と粒子形状を残した低極性高分子相（支持相2）からなる相分離構造を有している。製造方法2で製造した高分子固体電解質は、図2に示したような、電解質溶液が含浸された無定形の高極性高分子相（イオン伝導路1）と粒子形状を残した低極性高分子相（支持相2）からなる相分離構造を有し、さら20
に、その支持相2中に網目状に形成された電解質溶液からなる第2のイオン伝導路3を有している。製造方法3から6で製造した高分子固体電解質は、図3に示したような、電解質溶液が含浸された無定形の高極性高分子相（イオン伝導路1）と、やはり無定形の低極性高分子相（支持相2）からなる均一な2相分離構造を有している。

【0033】これは、製造方法1及び2では、高分子粒子分散液から分散媒体を除去して作製した高分子粒子凝集体からなる高分子マトリクスを材料としているため、30
基となる高分子粒子の形状が残存していると考えられる。また、製造方法2で作製した場合、高分子粒子分散液中に溶解した電解質が、分散媒体を除去した際に、高極性高分子相だけでなく低極性高分子粒子（例えばSBR粒子）間にも残るため、次に溶媒を含浸させたときに、その粒子間に残った電解質が溶解し、電解質溶液からなる第2のイオン伝導路を形成するものと考えられる。この第2のイオン伝導路の存在は、透過型電子顕微鏡の結果から確認されている。また、高極性高分子成分または粒子と、低極性高分子成分または粒子を、一度溶媒に溶解してから形成した高分子マトリクスは、図3に示すような無定形な相を形成している。

【0034】実施例

以下に、本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明の内容は、それらの例に限られるものではない。なお、各実施例で用いた材料のうち、低極性高分子、低極性高分子粒子、高極性高分子、及び高極性高分子粒子中のブタジエン含有率、低極性高分子粒子と高極性高分子粒子の混合比率、低極性高分子成分と高極性高分子成分の混合比率、電解質溶液の電解質と溶媒の種類40
50

12

及びその含浸率、さらに、得られた高分子固体電解質のイオン伝導率については、表にまとめて示してある。表中、HPPは高極性高分子、LPPは低極性高分子を意味する。変性の項目は、極性有機成分及び架橋成分の有無を示すものであり、Aは、極性有機成分のうち、カルボキシル変性成分を含有していることを表しており、Bは、架橋成分を含有していることを表している。また、電解質溶液の溶媒の項で、 γ -BLは γ -ブチロラクトン、ECはエチレンカーボネート、PCはプロピレンカーボネート、DMEは1, 2-ジメトキシエタン、2-MeTHFは2-メチルテトラヒドロフランを表すものとする。平均粒子径は、動的光散乱測定により求めた値である。

【0035】〔製造方法1による実施例〕

（実施例1～17）カルボキシル変性したポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX424）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 1571）を固形分重量比が表1のようになるように混合した。次に、この混合したラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空（0.01 Torr以下）でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを、表2に示した組成の1mol/lの電解質溶液に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。なお、以下の実施例における電解質溶液中の電解質濃度は、すべて本実施例と同じであり、1mol/lである。

【0036】（実施例18～20）カルボキシル変性したポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX424）と、ポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 1551）を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1～17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。（実施例21～23）ポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 1571）を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1～17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0037】（実施例24～26）ポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、ポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol 15

51)を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1~17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0038】(実施例27~29)自己架橋成分を有するポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol2750X5)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体*

*系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1571)を固形分重量比が表1のようになるように混合した。その後の工程は、実施例1~17と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0039】◎

【表1】

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
1	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
2	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
3	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
4	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
5	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
6	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
7	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
8	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
9	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
10	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
11	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
12	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
13	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
14	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
15	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
16	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
17	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
18	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
19	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
20	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
21	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
22	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
23	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
24	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
25	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
26	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
27	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
28	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
29	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

【0040】◎

【表2】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
1	LiPF ₆	γ-BL	58.80	1.2 E-3
2	LiBF ₄	γ-BL	57.00	1.0 E-3
3	LiClO ₄	γ-BL	59.60	1.4 E-3
4	LiClO ₄	γ-BL/DME	65.00	2.8 E-3
5	LiClO ₄	PC	46.00	3.7 E-4
6	LiClO ₄	PC/EC	45.00	4.0 E-4
7	LiAsF ₆	PC/EC	43.00	3.2 E-4
8	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	63.00	2.3 E-3
9	LiClO ₄	γ-BL	48.60	8.1 E-4
10	LiPF ₆	γ-BL	47.80	8.6 E-4
11	LiBF ₄	γ-BL	48.00	5.6 E-4
12	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	47.10	7.0 E-4
13	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.50	2.2 E-3
14	LiClO ₄	PC/DME	62.70	2.7 E-3
15	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	58.00	2.3 E-3
16	LiClO ₄	γ-BL/DME	50.70	1.3 E-3
17	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	49.00	1.0 E-3
18	LiClO ₄	γ-BL	56.00	1.0 E-3
19	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	59.60	2.2 E-3
20	LiClO ₄	γ-BL/DME	55.60	1.9 E-3
21	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.2 E-3
22	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	61.00	2.1 E-3
23	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.3 E-3
24	LiClO ₄	γ-BL	57.30	9.6 E-4
25	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.80	2.1 E-3
26	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.3 E-3
27	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.0 E-3
28	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	59.30	1.0 E-3
29	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.10	9.8 E-4

【0041】〔製造方法2による実施例〕

(実施例30～45) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol LX424)と、カルボキシル変性したポリ

40 アクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol 1571)を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。次に、この混合したラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空(0.01 Torr以下)でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、この

分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0042】(実施例46～48) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol LX424)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol 1551)を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0043】(実施例49～51) ポリスチレン/ブタ

17

ジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol11571）を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0044】（実施例52～54）ポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol LX110）と、ポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol11551）を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して

18

0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0045】（実施例55～57）自己架橋成分を含有するポリスチレン／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol2570X5）と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体系ラテックス（日本ゼオン社製Nipol11571）を固形分重量比が表3のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表4に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例30～45と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0046】◎

【表3】

10

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジェン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジェン 量(wt%)	変性	
30	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
31	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
32	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
33	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
34	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
35	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
36	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
37	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
38	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
39	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
40	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
41	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
42	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
43	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
44	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
45	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
46	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
47	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
48	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
49	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
50	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
51	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
52	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
53	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
54	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
55	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
56	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
57	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
30	LiClO ₄	γ-BL	58.00	1.8 E-3
31	LiBF ₄	γ-BL	57.00	9.9 E-4
32	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	55.40	8.8 E-4
33	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.90	1.8 E-3
34	LiClO ₄	PC	45.00	5.0 E-4
35	LiClO ₄	PC/DME	61.00	1.9 E-3
36	LiAsF ₆	PC/EC	45.60	5.2 E-4
37	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	62.00	1.8 E-3
38	LiClO ₄	γ-BL	50.60	9.8 E-4
39	LiBF ₄	γ-BL	50.90	1.2 E-3
40	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	49.80	1.0 E-3
41	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.30	1.2 E-3
42	LiClO ₄	PC/DME	60.30	1.0 E-3
43	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.00	1.9 E-3
44	LiClO ₄	γ-BL/DME	51.00	8.9 E-4
45	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.90	1.1 E-3
46	LiClO ₄	γ-BL	51.90	1.2 E-3
47	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	49.80	1.0 E-3
48	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.20	1.2 E-3
49	LiClO ₄	γ-BL	60.00	1.2 E-3
50	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.00	2.3 E-3
51	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.00	8.9 E-4
52	LiClO ₄	γ-BL	49.00	1.1 E-3
53	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	51.90	1.2 E-4
54	LiClO ₄	γ-BL/DME	49.80	2.1 E-3
55	LiClO ₄	γ-BL	58.20	1.4 E-3
56	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	57.00	1.2 E-3
57	LiClO ₄	γ-BL/DME	61.00	2.1 E-3

【0048】【製造方法3による実施例】

(実施例58～74) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol LX424)と、カルボキシル変性したポリ

アクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol 1571)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。次に、この混合したラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空(0.01 Torr以下)でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを溶媒(テトラヒドロフラン)中に溶解させ、高分子溶液を作製した。この高分子溶液中の溶媒を上述の乾燥方法と同じ条件で除去し、高分子マトリクスフィルムを得た。さら

に、このフィルムを、表6に示した組成の電解質溶液中に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0049】(実施例75～77) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol LX424)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol 1551)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。その後の工程は、実施例58～74と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0050】(実施例78～80) ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製 Nipol

1LX110)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1571)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。その後の工程は、実施例58~74と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0051】(実施例81~83)ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1LX110)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1551)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。その後の工程は、実施例58~74と同様である。

得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

* ち、十分な機械的強度を示した。

【0052】(実施例84~86)自己架橋成分を有するポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol2750X5)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol1571)を固形分重量比が表5のようになるように混合した。その後の工程は、実施例58~74と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0053】◎

【表5】

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
58	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
59	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
60	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
61	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
62	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
63	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
64	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
65	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
66	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
67	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
68	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
69	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
70	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
71	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
72	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
73	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
74	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
75	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
76	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
77	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
78	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
79	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
80	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
81	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
82	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
83	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
84	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
85	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
86	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

【0054】◎

* * 【表6】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
58	LiPF ₆	γ-BL	51.90	1.4E-3
59	LiBF ₄	γ-BL	49.80	1.1E-3
60	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	59.20	1.6E-3
61	LiClO ₄	γ-BL/DME	62.30	2.3E-3
62	LiClO ₄	PC	43.00	4.3E-4
63	LiClO ₄	PC/DME	59.00	1.9E-3
64	LiAsF ₆	PC/EC	44.60	2.9E-4
65	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	64.30	2.1E-3
66	LiClO ₄	γ-BL	49.00	6.9E-4
67	LiPF ₆	γ-BL	48.00	5.9E-4
68	LiBF ₄	γ-BL	49.00	8.8E-4
69	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	47.30	6.9E-4
70	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.8E-3
71	LiClO ₄	PC/DME	59.30	1.7E-3
72	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.60	2.0E-3
73	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.20	8.9E-4
74	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.00	8.9E-4
75	LiClO ₄	γ-BL	58.00	1.2E-3
76	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.10	1.0E-3
77	LiClO ₄	γ-BL/DME	61.90	1.9E-3
78	LiClO ₄	γ-BL	58.00	2.0E-3
79	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	55.50	1.8E-3
80	LiClO ₄	γ-BL/DME	56.60	1.0E-3
81	LiClO ₄	γ-BL	59.00	9.6E-4
82	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.20	1.9E-3
83	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.6E-3
84	LiClO ₄	γ-BL	58.60	1.2E-3
85	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	63.20	2.1E-3
86	LiClO ₄	γ-BL/DME	56.90	9.8E-4

【0055】【製造方法4による実施例】

(実施例87～102) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol LX424)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1571)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。次に、この混合したラテックスをガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105

40℃、真空(0.01Torr以下)でさらに乾燥させ、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを溶媒(テトラヒドロフラン)中に溶解させ、高分子溶液を作製した。この高分子溶液中の溶媒を上述の乾燥方法と同じ条件で除去し、高分子マトリクスフィルムを得た。さらに、このフィルムを、表8に示した溶媒中に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0056】(実施例103～105) カルボキシル変性したポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス

(日本ゼオン社製Nipol LX424)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1551)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0057】(実施例106~108)ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol LX110)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1571)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0058】(実施例109~111)ポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol LX110)と、

pol LX110)と、ポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1551)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

10 【0059】(実施例112~114)自己架橋成分を含有するポリスチレン/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 2570X5)と、カルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体系ラテックス(日本ゼオン社製Nipol 1571)を固形分重量比が表7のようになるように混合し、さらにその混合したラテックス中に、表8に示した電解質を、混合ラテックスの単位固形成分重量に対して0.5mol溶解させた。その後の工程は、実施例87~102と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

20 【0060】◎

【表7】

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
87	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
88	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
89	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
90	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
91	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
92	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
93	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
94	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
95	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
96	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
97	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
98	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
99	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
100	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
101	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
102	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
103	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
104	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
105	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
106	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
107	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
108	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
109	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
110	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
111	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
112	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
113	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
114	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
87	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.7E-3
88	LiBF ₄	γ-BL	56.30	1.4E-3
89	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	58.90	1.1E-3
90	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.10	2.1E-3
91	LiClO ₄	PC	45.00	7.1E-4
92	LiClO ₄	PC/DME	60.00	1.9E-3
93	LiAsF ₆	PC/EC	48.00	8.8E-4
94	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.00	2.2E-3
95	LiClO ₄	γ-BL	49.00	9.0E-4
96	LiBF ₄	γ-BL	50.20	6.8E-4
97	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	51.30	7.1E-4
98	LiClO ₄	γ-BL/DME	55.20	1.5E-3
99	LiClO ₄	PC/DME	57.30	1.2E-3
100	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	1.1E-3
101	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.00	2.1E-3
102	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	62.40	2.6E-3
103	LiClO ₄	γ-BL	52.00	8.6E-4
104	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	57.60	1.4E-3
105	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.90	9.4E-4
106	LiClO ₄	γ-BL	55.30	1.2E-3
107	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	1.1E-3
108	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.00	2.1E-3
109	LiClO ₄	γ-BL	54.30	8.6E-4
110	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	58.00	1.9E-3
111	LiClO ₄	γ-BL/DME	57.00	1.1E-3
112	LiClO ₄	γ-BL	55.00	9.5E-4
113	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	9.3E-4
114	LiClO ₄	γ-BL/DME	59.10	1.1E-3

【0062】〔製造方法5による実施例〕

(実施例115～119) ポリスチレン/ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製NipolNS-210)とポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体(Scientific Polymer社製 Acrylonitrile/butadien copolymer 530)とを表9に示した重量比で混合し、それを溶媒(テトラヒドロフラン)中に溶解させて高分子溶液を作製した。次に、高分子溶液をガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空(0.01 Torr以下)でさらに乾燥させて溶媒を除去し、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを、表10に示した組成の電解質溶液中に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示し

た。

【0063】(実施例120～123) ポリスチレン/ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製NipolNS-210)とポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001)とを表9に示した重量比で混合し、それを溶媒(テトラヒドロフラン)中に溶解させて高分子溶液を得た。それ以降の工程は実施例115～119と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0064】(実施例124) ポリスチレン/ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製NipolNS-210)とカルボキシル変性したポリアクリロニトリル/ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製Nipol 1072)とを表9に示した重量

比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を得た。それ以降の工程は実施例115～119と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0065】（実施例125）架橋成分を含有したポリスチレン／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製Nipol1009）とポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体 *

＊（日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001）とを表9に示した重量比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を得た。それ以降の工程は実施例115～119と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0066】◎

【表9】

実施例 番号	LPP 成分		HPP 成分		LPP/ HPP 重量比
	ブタジエン量(wt%)	変性	ブタジエン量(wt%)	変性	
115	75.00		49.00		30/70
116	75.00		49.00		30/70
117	75.00		49.00		50/50
118	75.00		49.00		50/50
119	75.00		49.00		70/30
120	75.00		60.00		30/70
121	75.00		60.00		30/70
122	75.00		60.00		50/50
123	75.00		60.00		50/50
124	75.00		73.00		30/70
125	76.50	B	60.00	A	30/70

【0067】◎

※ ※【表10】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
115	LiClO ₄	γ-BL	47.20	E-4
116	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	52.10	E-3
117	LiClO ₄	γ-BL	44.60	E-4
118	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.00	E-3
119	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	46.90	E-4
120	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
121	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	46.10	E-4
122	LiClO ₄	γ-BL	43.90	E-4
123	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	48.90	E-4
124	LiClO ₄	γ-BL	50.90	E-4
125	LiClO ₄	γ-BL	53.80	E-3

【0068】【製造方法6による実施例】

（実施例126～130）ポリスチレン／ブタジエン共重合体（日本ゼオン社製NipolNS-210）とポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体（Scientific Polymer社製 Acrylonitrile/butadien copolymer 530）とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒（テトラヒドロフラン）中に溶解させて高分子溶液を作製した。さら

に、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子／電解質溶液とした。次に、高分子／電解質溶液をガラスシャーレ上に展開し、3時間常温、常圧で乾燥後、24時間105℃、真空（0.01 Torr以下）でさらに乾燥させて溶媒を除去し、ゴム状の高分子マトリクスフィルムを得た。次に、このフィルムを、表12

に示した溶媒中に浸漬し、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0069】(実施例131～134) ポリスチレン／ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製NipolNS-210)とポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001)とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒(テトラヒドロフラン)中に溶解させて高分子溶液を得た。さらに、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子／電解質溶液とした。それ以降の工程は実施例126～130と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0070】(実施例135) ポリスチレン／ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製NipolNS-210)とカルボキシル変性したポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製Nipol 1072)とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒(テトラヒドロフラン)中に*

*溶解させて高分子溶液を得た。さらに、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子／電解質溶液とした。それ以降の工程は実施例126～130と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0071】(実施例136) 架橋成分を含有したポリスチレン／ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製Nipol1009)とポリアクリロニトリル／ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製超高純度NBR FN-4001)とを表11に示した重量比で混合し、それを溶媒(テトラヒドロフラン)中に溶解させて高分子溶液を得た。さらに、表12に示した電解質を、この高分子溶液中に、高分子重量に対して0.5mol/lとなるように溶解させ、高分子／電解質溶液とした。それ以降の工程は実施例126～130と同様である。得られた高分子固体電解質フィルムは、ゴム状態を保ち、十分な機械的強度を示した。

【0072】◎

【表11】

実施例 番号	LPP 成分		HPP 成分		LPP/ HPP 重量比
	ブタジエン量(wt%)	変性	ブタジエン量(wt%)	変性	
126	75.00		49.00		30/70
127	75.00		49.00		30/70
128	75.00		49.00		50/50
129	75.00		49.00		50/50
130	75.00		49.00		70/30
131	75.00		60.00		30/70
132	75.00		60.00		30/70
133	75.00		60.00		50/50
134	75.00		60.00		50/50
135	75.00		73.00		30/70
136	76.50	B	60.00	A	30/70

【0073】◎

【表12】

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
126	LiClO ₄	γ-BL	48.90	E-4
127	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	53.90	E-3
128	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
129	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.20	E-3
130	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.60	E-4
131	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
132	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.90	E-4
133	LiClO ₄	γ-BL	46.90	E-4
134	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	50.10	E-3
135	LiClO ₄	γ-BL	50.90	E-4
136	LiClO ₄	γ-BL	55.90	E-3

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の高分子固体電解質によれば、イオン伝導路を形成する高極性高分子相に含浸された電解質溶液及び／又は低極性高分子からなる支持相中に網目状に形成された第2のイオン伝導路の電解質溶液によってイオン伝導性が発揮されるため、従来の高分子固体電解質に比較して大幅なイオン伝導性の向上が達成される。また、その支持相は低極性高分子からなるため、電解質溶液の含浸によって可塑化されることはなく、十分な機械的強度が保たれる。また、本発明の高分子固体電解質の製造方法によれば、高分子粒子の分散、高分子の溶解、溶媒除去、及び液の含浸等の簡易でコストの低い操作によって上記の優れた特性を持つ高分子固体電解質を製造することが可能になる。従って*

＊て、本発明によれば、機械的強度に優れ、なおかつ高いイオン伝導率を有する高分子固体電解質を、低コストで簡易な工程で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の製造方法1で作製した高分子固体電解質の一例の構造を示す断面模式図である。図2は、本発明の製造方法2で作製した高分子固体電解質の一例の構造を示す断面模式図である。図3は、本発明の製造方法3から6で作製した高分子固体電解質の一例の構造を示す断面模式図である。図4は、本発明の製造方法1で作製した高分子固体電解質の粒子構造を示す写真である。

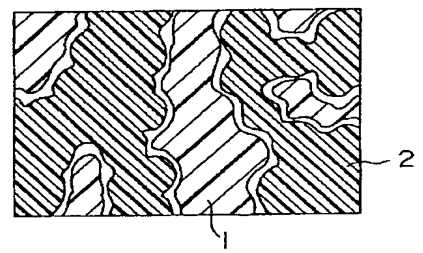
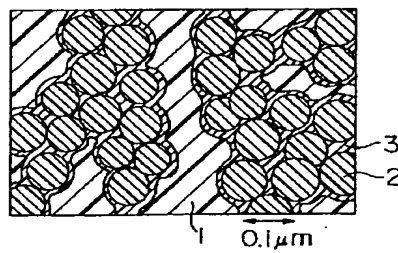
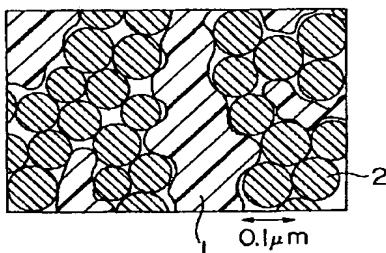
【符号の説明】

1…イオン伝導路、2…支持相、3…第2のイオン伝導路

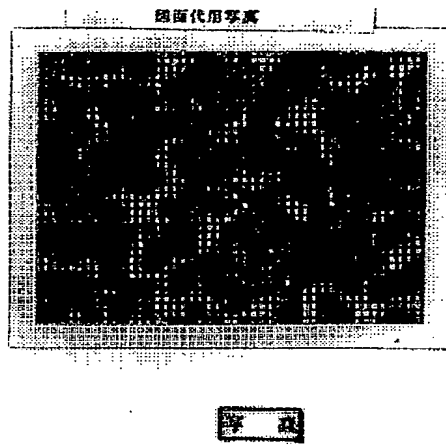
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract
as Document 4)

(11)Publication number : 05-299119

(43)Date of publication of application : 12.11.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
C08K 3/00
C08L101/00
H01B 1/06
H01M 6/18

(21)Application number : 05-022014

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 14.01.1993

(72)Inventor : MATSUMOTO MORIHIKO
ICHINO TOSHIHIRO
NISHI SHIRO

(30)Priority

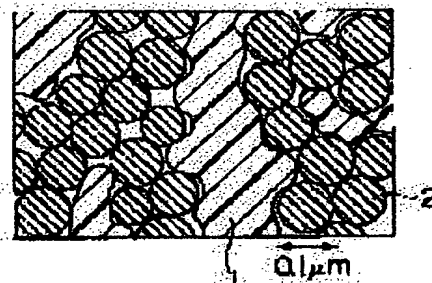
Priority 04 27463 Priority 20.01.1992 Priority JP

(54) POLYMERIC SOLID ELECTROLYTE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymeric solid electrolyte having high ion conductivity, which can be manufactured easily at low cost, which has excellent mechanical strength, and a manufacturing method thereof.

CONSTITUTION: A polymeric solid electrolyte characterized by containing an electrolytic solution in a polymeric matrix having a phase isolation structure, is provided. The polymeric matrix comprises a high polarity polymeric phase and a low polarity polymeric phase, and the electrolytic solution is impregnated in the high polarity polymeric phase, thus forming an ion conductive path 1, while a supporting phase 2 is formed by the low polarity polymeric phase. In the polymeric solid electrolyte by this invention, the electrolytic solution may exist in network in the low polarity polymeric supporting phase, forming a second ion conductive path 3. The manufacturing method of the polymeric solid electrolyte includes a process of manufacturing the polymeric matrix having the phase isolation structure, and a process of infiltrating the electrolytic solution in the polymeric matrix. The manufacturing method of the polymeric solid electrolyte also includes a process of manufacturing the polymeric matrix having the phase isolation structure, and including an electrolyte, and a process of infiltrating a solution dissolved in the polymeric matrix including the electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3152264

[Date of registration] 26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

Excerpted English
translation of
Document 1)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid polymer electrolyte which contains an electrolytic solution and is characterized by the bird clapper into the macromolecule matrix which has phase separation structure.

[Claim 2] The solid polymer electrolyte according to claim 1 to which the aforementioned electrolytic solution is characterized by sinking into the high polarity macromolecule phase by the macromolecule matrix which has the aforementioned phase separation structure consisting of a high polarity macromolecule phase and a low polar macromolecule phase.

[Claim 3] the macromolecule matrix which has the aforementioned phase separation structure consists of a high polarity macromolecule phase and a low polar macromolecule phase, and the aforementioned electrolytic solution sinks into the high polarity macromolecule phase — having — in addition — and the solid polymer electrolyte according to claim 1 characterized by existing in a part of the low polar macromolecule phase

[Claim 4] The manufacture method of the solid polymer electrolyte characterized by infiltrating an electrolytic solution into the macromolecule matrix after producing the macromolecule matrix which has phase separation structure.

[Claim 5] The manufacture method of the solid polymer electrolyte characterized by infiltrating the liquid which dissolves an electrolyte in the macromolecule matrix after producing the macromolecule matrix which contains the electrolyte after producing the macromolecule matrix which has phase separation structure and contains an electrolyte.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention has sufficient ionic conductivity applicable to high-energy density cells, such as a lithium cell, in more detail about a solid polymer electrolyte and its manufacture method, and it is easy to manufacture, and its cost is cheap, and it relates to the solid polymer electrolyte which was moreover excellent in the mechanical strength, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] as the power supply for recent years, small, and pocket electronic equipment — high-energy density — having — in addition — and the needs of a cell which can charge are increasing. The typical example of the cell which fills such needs is a lithium secondary battery. However, since the lithium secondary battery marketed now has the organic electrolytic solution as an electrolyte in the interior, the technical problem is left behind to a liquid spill, dendrite short-circuit, etc. Then, realization of all the solid-state type cells that used the electrolytic solid state, i.e., a solid electrolyte, is desired strongly. Although what consists of inorganic material, and the thing which consists of polymeric materials are known as a solid electrolyte, since processing of a large area is easy for a solid polymer electrolyte, rather than the inorganic solid electrolyte produced by vacuum processes, such as a spatter, large-capacity-izing is possible for it, and it can also expect reduction of a manufacturing cost. Moreover, since a solid polymer electrolyte can process various configurations, such as the shape of a flexible sheet, the cell of arbitrary configurations becomes producible and it can contribute to custom-made ** of electronic equipment.

[0003] About the solid polymer electrolyte, polyethers, such as a polyethylene oxide, are studied briskly until now (R. Spinder and D.F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc., 21,648 (1988)). These are the solid electrolytes of the type (polyether type) which the ion by which the inclusion was carried out to the macromolecule chain moves in connection with the thermal motion (segmental motion) of a macromolecule chain. Moreover, what sank in the metal salt electrolytic solution into the polar macromolecule (polyacrylonitrile) recently (M. Watanabe et al., J. Polym. Sci. Polym. Phys., 21, 939 (1983)), and a polar macromolecule, the electrolytic solution, and polar macromolecule types, such as what stiffened the liquefied mixture which consists of a photosensitive cross linking agent by UV irradiation (K.M. Abraham and M. Alamgir, J. Electrochem. Soc., 137, 1657 (1990)), are reported. There are some this type of solid electrolytes which have attained the ionic conductivity of 10^{-3} S/cm.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the solid electrolyte above-mentioned polyether type, since a limitation was in the segmental motion of the macromolecule chain near a room temperature, the manifestation exceeding 10^{-4} S/cm of high ionic conductivity was difficult. Furthermore, since it was necessary to lower molecular weight or in order to raise ionic conductivity by enlarging movement of a macromolecule chain, and it was necessary to soften a macromolecule, the result to which the mechanical strength of a solid polymer electrolyte is reduced sharply had been caused. Moreover, in a polar macromolecule type solid electrolyte, in order that sinking in a metal salt electrolyte into a polar macromolecule may plasticize the polar macromolecule itself, a mechanical strength falls sharply. moreover, it is called UV irradiation — dangerous — cost — it had also left the problem to the manufacture method, such as passing through a quantity process therefore, ionic conductivity with a sufficient this invention — having — in addition — and manufacture is easy, cost is cheap and it aims at offering the manufacture method to the solid polymer electrolyte which was moreover excellent in the mechanical strength

[0005]

[Means for Solving the Problem] This technical problem is solvable with the solid polymer electrolyte which contains an electrolytic solution and is characterized by the bird clapper into the macromolecule matrix which has the phase separation structure which consists of a high polarity macromolecule phase and a low polar macromolecule phase. Moreover, such a solid polymer electrolyte has a method of infiltrating an electrolytic solution into the macromolecule matrix, after producing the macromolecule matrix which has phase separation structure, or phase separation structure, and after it produces the macromolecule matrix which contains the electrolyte after producing the macromolecule matrix containing an electrolyte, it is produced by the method of infiltrating the liquid which dissolves the electrolyte contained in the macromolecule matrix.

[0006] Below, the solid polymer electrolyte of this invention is explained in detail. Into the macromolecule

matrix which has phase separation structure, the solid polymer electrolyte of this invention contains an electrolytic solution, and is characterized by the bird clapper, and this solid polymer electrolyte can be classified into three kinds according to the difference in the gestalt produced by the difference in the manufacture method described later. Namely, the low polar macromolecule phase formed by condensing a low polar macromolecule particle (support phase), That to which it becomes the high polarity macromolecule phase formed by condensing a high polarity macromolecule particle from the amorphous ionic conduction way which sank in the electrolytic solution, and the support phase holds the particle shape, What serves as a support phase which held the particle shape similarly from an amorphous ionic conduction way and the 2nd ionic conduction way further formed in the shape of a mesh into the support phase, And after dissolving a low polar macromolecule particle or a low polar macromolecule, a high polarity macromolecule particle, or a high polarity macromolecule in a solvent, it is what removed the solvent, and they are three kinds although it both has an amorphous support phase and an ionic conduction way. According to a drawing, it explains below.

[0007] Drawing 1 is drawing showing the structure of an example of the solid polymer electrolyte holding the particle shape, and is drawing which expressed typically the result which observed the cross section of the ultrathin section of the solid polymer electrolyte produced as a low polar macromolecule particle, using a polyacrylonitrile / polybutadiene latex (NBR) particle as polystyrene / polybutadiene latex (SBR) particle, and a high polarity macromolecule particle with the transmission electron microscope. One in drawing is an ionic conduction way, and this ionic conduction way infiltrates an electrolytic solution into an NBR particle floc, and is formed formlessly. Moreover, this ionic conduction way 1 is enclosed by the support phase 2 which consists of an SBR floc holding the particle shape. Here, a latex particle means the macromolecule particle obtained from the macromolecule particle dispersion liquid (latex) which made the dispersion-medium object distribute a macromolecule particle under stabilizer existence by removing the dispersion-medium object, and it is defined as that in which the aforementioned stabilizer remains in the particle front face.

[0008] Drawing 2 is drawing showing another gestalt of the solid polymer electrolyte holding the particle shape, it has the ionic conduction way 1 and the support phase 2 like drawing 1, and the 2nd ionic conduction way 3 which consists mesh-like of an electrolytic solution is further formed into the support phase 2. Drawing 3 is drawing showing an example of the solid polymer electrolyte which consists of a uniform phase, and has 2 phase structures of the ionic conduction way 1 and the support phase 2 amorphous and both, formed uniformly.

[0009] As shown here, by the solid polymer electrolyte of this invention, a mechanical strength is maintained by the support phase 2 which consists of a low polar macromolecule phase, and since ion conductivity is demonstrated by movement of the ion in an existing-in 2nd ionic conduction way 3 formed in the shape of mesh into electrolytic-solution [which sank into the high polarity macromolecule phase which forms the ionic conduction way 1], and/or support phase 2 electrolytic solution, ion conductivity large improvement is attained as compared with the conventional solid polymer electrolyte.

[0010] As a high polarity macromolecule component used for the high polarity macromolecule phase which forms the ionic conduction way 1 of the solid polymer electrolyte of this invention It will not be limited especially if it is the polar high macromolecule which can sink in an electrolytic solution. For example, that the following macromolecules are independent or :polyacrylonitrile which is mixed and is used, A polyvinylidene fluoride, a polyethylene oxide, a polypropylene oxide, A polyvinyl chloride, a polymethylmethacrylate, poly methyl acrylate, A polymethacrylic acid (and metal salt), a polyacrylic acid (and metal salt), polyvinyl alcohol, a polyvinylidene chloride, polyethyleneimine, the poly methacrylonitrile, a polyvinyl acetate, polyvinyl pyrrolidones, and these derivatives. Moreover, since the copolymer containing these high polarity macromolecule components, for example, a polyacrylonitrile / polybutadiene copolymer, a polyacrylonitrile / polystyrene copolymer, a polyacrylonitrile / polybutadiene / polystyrene copolymer, a polyacrylonitrile / polyisoprene copolymer, etc. can sink in so much, all kinds of electrolytic solution can be suitably used for it as the above-mentioned quantity polarity macromolecule component. Especially, a polyacrylonitrile / polybutadiene copolymer, and a polyacrylonitrile / polyisoprene copolymer are flexible, and since it has rubber elasticity, especially in order that it may show an electrode and good adhesion, it is desirable. As for the content of a polyacrylonitrile component, in the high polarity macromolecule component in these copolymers, and the above-mentioned example, it is desirable that it is 10 % of the weight or more.

[0011] As a low polar macromolecule component used for the low polar macromolecule phase which forms the support phase 2 of the solid polymer electrolyte of this invention on the other hand, especially if it is a material few to the grade which can disregard sinking [of the electrolytic solution which is the liquid of high polarity] in, i.e., a polar low macromolecule, it will not be limited, for example, a hydrocarbon system macromolecule and its copolymer are suitable. It is the copolymer which specifically contains :polystyrene to which the following macromolecules are mentioned, polypropylene, the poly isobutene, polyethylene, a PORIBUTE diene, a polyisoprene, a polychloroprene, poly (alpha methyl styrene), poly butyl methacrylate, poly butyl acrylate, poly (2-ethylhexyl acrylate), the poly dibutyl phthalate, a polyvinyl butyl ether, a polyvinyl butyral, polyvinyl formals, these derivatives, and these components. Especially the solid polymer electrolyte produced from polymer including conjugated-diene combination of a polybutadiene, a polyisoprene, a polychloroprene, etc. is flexible, and suitable from having rubber elasticity and an electrode and good adhesion being shown. [among these]

[0012] The electrolyte which is the component of the electrolytic solution which forms the ionic conduction way 1 of the solid polymer electrolyte of this invention changes with uses of the solid polymer electrolyte to produce, and is not limited especially. for example, considering the application to a lithium cell, lithium salt, such as LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiNbF_6 , LiSCN , LiCl , and $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$, is independent — or it is mixed and used. Moreover, although it is not limited especially if the solvent of this electrolytic solution dissolves the electrolyte to be used, if the application to a lithium cell is considered the same way. The solvent which dissolves the above-mentioned lithium salt, for example, polo pyrene carbonate, Ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, dimethyl carbonate, Dimethyl sulfoxide, an acetonitrile, a sulfolane, a dimethylformamide, Non-proton nature polar solvents and such mixture, such as a dimethylacetamide, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, a dioxolane, and methyl acetate, are used suitably. In addition, as for the concentration of this electrolytic solution, it is desirable to carry out in 0.01–5 mols/kg with a molality.

[0013] Moreover, the high polarity or the low polar macromolecule component which constitutes the solid polymer electrolyte of this invention may contain the polar organic component. This polar organic component carries out the work which demonstrates a surface activity operation and helps distribution of a macromolecule particle when a dispersion-medium object is made to distribute a macromolecule particle, and, most generally the carboxyl denaturation which introduces a carboxyl group into a macromolecule chain is known. The polar organic component is that the following is independent or acrylic acid mixed and used and its metal salt, a methacrylic acid and its metal salt, an ETAKURIRU acid and its metal salt, an itaconic acid and its metal salt, a styrene sulfonic acid and its metal salt, an ethylene sulfonic acid and its metal salt, unsaturated fatty acid and its metal salt, vinyl acetate, acrylonitrile, etc., for example, although directly incorporated by covalent bond into the macromolecule chain which constitutes a macromolecule chain or a macromolecule particle. These polar organic components are the forms of copolymerization and graft polymerization, or carry out a direct reaction to the functional group of a macromolecule particle principal component, and are included in the macromolecule particle by covalent bond. Moreover, the principal component of a macromolecule particle may be processed with a sulfuric acid etc., and a polar organic component may be introduced.

[0014] Furthermore, the high polarity or the low polar macromolecule component which constitutes the solid polymer electrolyte of this invention may contain the bridge formation component. This bridge formation component carries out the work as for which the structure of cross linkage raises the mechanical strength of formation and a macromolecule matrix between the macromolecule chains between macromolecule particles and within a macromolecule particle, or within a macromolecule chain. The bridge formation component is introduced by carrying out covalent bond of two or more kinds of polar organic components to the chain which constitutes a macromolecule component or a macromolecule particle. That is, crosslinking reaction is made to cause and a bridge formation component is made to form between the macromolecule particles in a macromolecule particle by heating the macromolecule component and macromolecule particle which have two or more kinds of polar organic components. As such crosslinking reaction, an esterification reaction, an amidation reaction, epoxy-group ring opening reaction, etc. are mentioned. What is necessary is just to give an amide group, a hydroxyl group, a carboxyl group, and two or more kinds of epoxy groups to a macromolecule chain, in order to make this bridge formation perform between molecules or within a molecule. Such a macromolecule is called self-cross-linking macromolecule. For example, if copolymerization of the above-mentioned monomer and two or more kinds of above-mentioned cross-linking monomers of a macromolecule particle principal component is carried out, a self-cross-linking macromolecule can be obtained. Especially as the cross-linking monomer, although not limited, an acrylamide, diacetone acrylamide, hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, etc. are used suitably.

[0015] Furthermore, the stabilizer may be contained in the high polarity or the low polar macromolecule phase which constitutes the solid polymer electrolyte of this invention. They are fatty-acid metal salt with which a surfactant is suitable with salt, for example, the following is mentioned although it is not limited especially if it has the function which stabilizes macromolecule particle dispersion liquid as the stabilizer, an alkylbenzene sulfonic-acid metal salt, an alkyl-sulfuric-acid metal salt, a dioctyl sulfosuccinate metal salt, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene stearic acid ester, polyoxyethylene sorbitan monochrome lauryl acid ester, a polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, polyether denaturation silicone oils, and such mixture. Moreover, you may use a dispersion-medium object solubility macromolecule etc. as a stabilizer, using it together with independent or the above-mentioned surfactant. although it changes with dispersion-medium objects, this dispersion-medium object solubility macromolecule has a hydroxyethyl cellulose, polyvinyl alcohol, a polyacrylic-acid metal salt, a methyl cellulose, a polyoxyethylene, an independent polyvinyl pyrrolidone, etc., when water is used as a dispersion-medium object for example, — or it mixes and is used suitably.

[0016] Next, the manufacture method of the solid polymer electrolyte of this invention is explained. The manufacture method of the solid polymer electrolyte of this invention consists of the process which produces the macromolecule matrix which consists of a high polarity macromolecule component and a low polar macromolecule component, and the process which infiltrates an electrolytic solution into the macromolecule matrix. In the process which produces the macromolecule matrix, three kinds of methods as follows are adopted. Method A: How to remove the dispersion-medium object and produce a macromolecule

matrix from the macromolecule particle dispersion liquid which made the dispersion-medium object distribute a quantity polarity macromolecule particle and a low polar macromolecule particle. Method B: How to dissolve the macromolecule matrix in a solvent, remove the solvent further, and produce a macromolecule matrix again, after removing the dispersion-medium object and producing a macromolecule matrix from the macromolecule particle dispersion liquid which made the dispersion-medium object distribute a quantity polarity macromolecule particle and a low polar macromolecule particle. Method C: How to produce a macromolecule matrix by dissolving a quantity polarity macromolecule and a low polar macromolecule in a solvent, and removing the solvent.

[0017] Moreover, also in the process into which an electrolytic solution is infiltrated, two kinds of methods as follows are adopted as the macromolecule matrix.

Method a: How to infiltrate an electrolytic solution after producing a macromolecule matrix.

Method b: How to infiltrate the liquid which produces the macromolecule matrix which dissolves the electrolyte in macromolecule particle dispersion liquid or the polymer solution, removed the dispersion-medium object or the solvent in the process which produces a macromolecule matrix, and contained the electrolyte, and dissolves an electrolyte after that.

[0018] the process which produces a macromolecule matrix — setting — the above-mentioned methods A, B, and C — since the process into which two kinds of Methods a and b of electrolytic solutions are infiltrated about each can be combined even when any are adopted, the manufacture method of the solid polymer electrolyte of this invention can take six kinds of methods which combined them it explains to the manufacture method ***** of these each, and the following in detail

[0019] [The manufacture method 1 (Method A and Method a should put together)]

After this method removes a dispersion-medium object from the macromolecule particle dispersion liquid which made the dispersion-medium object distribute a high polarity macromolecule particle and a low polar macromolecule particle and produces a macromolecule matrix, it infiltrates an electrolytic solution. the production method of the macromolecule particle dispersion liquid used as a raw material — a high polarity macromolecule and a low polar macromolecule — a difference — there is nothing — concrete — a drainage system dispersion medium — it is desirable to carry out the emulsion polymerization of the monomer and to produce it in a body Generally the production method of the macromolecule dispersion liquid by this emulsion-polymerization method is learned, and is a method which is outlined below. If a surfactant is underwater added more than critical micelle concentration and a principal component monomer is introduced, a part of principal component monomer will be incorporated inside a surfactant micell. If water-soluble polymerization initiators (for example, persulfuric-acid metal salt etc.) are added and heated, a polymerization initiator radical will occur, if this enters into the micell filled with the monomer, a principal component monomer will carry out a polymerization and a macromolecule particle will be compounded. While the macromolecule particle is growing by this polymerization reaction, a principal component monomer is supplied to the micell which is a reaction place through the underwater dissolution from the emulsified monomer drop. After suitable time passes, by cooling, polymerization reaction is terminated and macromolecule particle dispersion liquid are obtained.

[0020] The path of a macromolecule particle can be controlled by adjusting polymerization time, and what adjusted the particle size to 0.01–500 micrometers is used suitably. Moreover, this reaction mixed liquor may contain the polar organic component monomer and the bridge formation component monomer, polymerization reaction is started in that case in the micell those polar organic component monomers and whose bridge formation component monomer are also reaction places, and a copolymer with a principal component is obtained. Compatibility with a principal component is a low and more this polar organic component is distributed near the superficies of a macromolecule particle. Although especially the percentage of a principal component and a polar organic component is not limited, it is desirable to include a principal component macromolecule 20% or more. You may add stabilizers, such as a surfactant and dispersion-medium object meltable macromolecule, to the produced macromolecule particle dispersion liquid further. Moreover, these macromolecule dispersion liquid may be manufactured by the distributed polymerization among polar solvents, such as alcohol, these macromolecule dispersion liquid may make a dispersion-medium object develop and distribute a polymer solution further (Y. Almog, et al., British Polymer Journal, 14, 131 (1982)), and they may be particle-sized, may be stabilized by the stabilizer, and may be produced.

[0021] It mixes by the desired ratio and the low polar macromolecule dispersion liquid and high polarity macromolecule dispersion liquid which were produced as mentioned above are stirred mechanically. Next, the cast of the mixed dispersion liquid can be carried out on a substrate, stoving can remove a dispersion-medium object, and the macromolecule matrix of the shape of a film which consists of a floc of a macromolecule particle can be acquired. The usual method is sufficient as the heating method, and it may be performed in the state of reduced pressure. However, in order to produce a uniform macromolecule matrix, is desirable to heat more than the glass-transition temperature of the component of the used macromolecule particle.

[0022] Although especially the mixed ratio of a high polarity macromolecule particle and a low polar macromolecule particle is not limited, in order to make both high ion conductivity and a mechanical strength discover, it is desirable that both are mixed 10% of the weight or more. When the self-bridge formation type macromolecule particle which has a bridge formation component is used as a macromolecule particle, in

case a dispersion-medium object which was mentioned above is removed, crosslinking reaction will be caused between the macromolecule particles within a macromolecule particle by heating. By introduction of this structure of cross linkage, the mechanical strength of the solid polymer electrolyte obtained improves. Moreover, in order to make this crosslinking reaction cause, it is desirable to heat at 100 degrees C or more. Moreover, a pressurization press may be carried out if needed and a macromolecule matrix may be fabricated in arbitrary configurations. On the other hand, when the used dispersion-medium object has a bad influence to the environment which uses the solid electrolyte, for example, a cell etc., it is desirable to heat more than the boiling point of the dispersion-medium object, or to remove a dispersion-medium object completely combining heating and reduced pressure processing. Thus, the produced macromolecule matrix is immersed into an electrolytic solution, and the electrolytic solution is infiltrated into a macromolecule matrix. Although the amount of the electrolytic solution to infiltrate can control a macromolecule matrix by time to be immersed in an electrolytic solution, it is suitable for it to make it sink in 10% of the weight or more to the obtained solid polymer electrolyte.

[0023] [The manufacture method 2 (Method A and Method b should put together)]

This method removes a dispersion-medium object from the macromolecule particle dispersion liquid which dissolved the electrolyte which made the dispersion-medium object distribute a high polarity macromolecule particle and a low polar macromolecule particle, and after it produces the macromolecule matrix containing an electrolyte, it infiltrates the solvent which dissolves an electrolyte. The production method of the macromolecule particle dispersion liquid which dissolved the electrolyte used as a raw material dissolves an electrolyte in one of high polarity macromolecule dispersion liquid and low polar macromolecule dispersion liquid, or both beforehand, it may mix those dispersion liquid, may mix high polarity macromolecule dispersion liquid and low polar macromolecule dispersion liquid first, and may dissolve an electrolyte in the mixed dispersion liquid. In addition, the production method of these macromolecule dispersion liquid is the same as the manufacture method 1.

[0024] Thus, the macromolecule matrix which removed the dispersion-medium object from the macromolecule dispersion liquid which dissolved the produced electrolyte, and contained the electrolyte is produced. The method is the same as the manufacture method 1. Next, while being immersed into the liquid which dissolves the electrolyte contained in the macromolecule matrix containing this electrolyte and infiltrating the liquid solvent, the electrolyte contained is dissolved and it considers as a solid polymer electrolyte. Although the amount of the liquid solvent to infiltrate is controlled by immersing time, it is desirable to carry out to 10% of the weight or more of the obtained solid polymer electrolyte. the liquid infiltrated here — a solvent — being independent — as of the same kind as the electrolyte which carries out and is contained in the macromolecule matrix — it is — it is — you may be an electrolytic solution containing an electrolyte of a different kind

[0025] [The manufacture method 3 (Method B and Method a should put together)]

After it dissolves the macromolecule matrix in a solvent, removes the solvent, after this method removes a dispersion-medium object from the macromolecule particle dispersion liquid which made the dispersion-medium object distribute a high polarity macromolecule particle and a low polar macromolecule particle and produces a macromolecule matrix, and it makes it a macromolecule matrix again, it infiltrates an electrolytic solution. The production method of macromolecule dispersion liquid and the production method of the macromolecule matrix from the dispersion liquid are the same as the manufacture method 1.

[0026] Next, after dissolving the acquired macromolecule matrix in low or the solvent of inside polarity, the solvent is removed and a macromolecule matrix is produced again. Here, as for the solvent which dissolves a macromolecule matrix, a nitroethane, a tetrachloroethane, a chlorobenzene, chloroform, benzene, toluene, a cyclohexane, a dimethylformamide, an acetonitrile, a dimethylacetamide, a dioxane, an acetone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 2-dimethoxyethane, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, propanol, an isopropanol, etc. are used suitably. ***** [as for the removal method of these solvents, being based on heating may be desirable, and] under an ordinary pressure or reduced pressure. Moreover, it is desirable preferably to heat more than the glass-transition temperature of a macromolecule matrix component. Moreover, when the solvent used for the dissolution of a macromolecule matrix has a bad influence to the environment which uses the solid electrolyte, for example, a cell etc., it is desirable to heat more than the boiling point of the solvent, or to remove the solvent completely combining heating and reduced pressure processing. Thus, the macromolecule matrix produced again is immersed in an electrolytic solution, and the electrolytic solution is infiltrated. As for the amount of the electrolytic solution to infiltrate, it is desirable to consider as 10 % of the weight or more to the obtained solid polymer electrolyte.

[0027] [The manufacture method 4 (Method B and Method b should put together)]

This method removes a dispersion-medium object from the macromolecule particle dispersion liquid which dissolved the electrolyte which made the dispersion-medium object distribute a high polarity macromolecule particle and a low polar macromolecule particle, dissolves in a solvent the macromolecule matrix which contains the electrolyte after producing the macromolecule matrix containing an electrolyte, and after considering as the macromolecule matrix which removes the solvent and contains an electrolyte again, it infiltrates the solvent which dissolves the electrolyte. The production method of the macromolecule dispersion liquid containing an electrolyte and the production method of the macromolecule matrix containing the electrolyte from the dispersion liquid are the same as the manufacture method 2. Next, after dissolving the macromolecule matrix containing the obtained electrolyte in low or the solvent of inside

polarity, the macromolecule matrix which removes the solvent and contains an electrolyte again is produced. This production method is the same as that of the thing in the manufacture method 3. Thus, the macromolecule matrix containing the electrolyte produced again is flooded with the solvent which dissolves the electrolyte, and the solvent is infiltrated. As for the amount of the solvent to infiltrate, it is desirable to consider as 10 % of the weight or more to the obtained solid polymer electrolyte.

[0028] [The manufacture method 5 (Method C and Method a should put together)]

This method dissolves a high polarity macromolecule component and a low polar macromolecule component in a solvent, and after removing the solvent and considering as a macromolecule matrix, it infiltrates an electrolytic solution. First, the desired high polarity macromolecule component and desired low polar macromolecule component of a weight ratio are dissolved in a solvent. As the solvent, low or the solvent of inside polarity is used suitably, for example, a nitroethane, a tetrachloroethane, a chlorobenzene, chloroform, benzene, toluene, a cyclohexane, a dimethylformamide, an acetonitrile, a dimethylacetamide, a dioxane, an acetone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 2-dimethoxyethane, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, propanol, an isopropanol, etc. are used suitably.

[0029] although especially the mixed rate of a high polarity macromolecule component and a low polar macromolecule component is not limited, in order to make both mechanical strengths discover, both are mixed with high ion conductivity 10% of the weight or more — this — better — it is — ** Next, ***** [as for the removal method, being based on heating may be desirable, and] under an ordinary pressure or reduced pressure although these solvents are removed and a macromolecule matrix is produced. Moreover, it is desirable preferably to heat more than the glass-transition temperature of a macromolecule matrix component. Moreover, when the solvent used for the dissolution of a macromolecule matrix has a bad influence to the environment which uses the solid electrolyte, for example, a cell etc., it is desirable to heat more than the boiling point of the solvent, or to remove the solvent completely combining heating and reduced pressure processing. When the self-bridge formation type macromolecule which has a bridge formation component is used as a macromolecule, in case a solvent which was mentioned above is removed, crosslinking reaction will be caused between the macromolecules within a macromolecule by heating. By introduction of this structure of cross linkage, the mechanical strength of the solid polymer electrolyte obtained improves. Moreover, in order to make this crosslinking reaction cause, it is desirable to heat at 100 degrees C or more. Moreover, a pressurization press may be carried out if needed and a macromolecule matrix may be fabricated in arbitrary configurations. Thus, the produced macromolecule matrix is immersed in an electrolytic solution, and the electrolytic solution is infiltrated. As for the amount of the electrolytic solution to infiltrate, it is desirable to consider as 10 % of the weight or more to the obtained solid polymer electrolyte.

[0030] [The manufacture method 6 (Method C and Method b should put together)]

This method dissolves a high polarity macromolecule, a low polar macromolecule, and an electrolyte in a solvent, and after considering as the macromolecule matrix which removes the solvent and contains an electrolyte, it infiltrates the solvent which dissolves the electrolyte. First, the high polarity macromolecule, the desired low polar macromolecule, and desired electrolyte of a weight ratio are dissolved in a solvent. The method and solvent to be used are the same as that of the manufacture method 5. Next, although the macromolecule matrix which removes the solvent and contains an electrolyte is produced, the solvent removal method is the same as the manufacture method 5. Thus, the contained electrolyte is dissolved, while flooding the macromolecule matrix containing the produced electrolyte with the solvent which dissolves the electrolyte and infiltrating the solvent. As for the amount of the solvent to infiltrate, it is desirable to consider as 10 % of the weight or more to the obtained solid polymer electrolyte.

[0031] According to such a manufacture method, distribution of a macromolecule particle, the dissolution of a macromolecule, solvent removal, sinking [of liquid] in, etc. are simple, and it becomes possible to manufacture a solid polymer electrolyte with the property which was excellent in the above with low operation of cost.

[0032] In addition, it turns out that the fine structures of the solid polymer electrolyte obtained differ by any of the above-mentioned manufacture method are used for the solid polymer electrolyte of this invention. The solid polymer electrolyte manufactured by the manufacture method 1 has the phase separation structure where an electrolytic solution as shown in drawing 1 consists of an amorphous high polarity macromolecule phase (ionic conduction way 1) into which it sank, and a low polar macromolecule phase (support phase 2) which left the particle shape. The solid polymer electrolyte manufactured by the manufacture method 2 has the phase separation structure where an electrolytic solution as shown in drawing 2 consists of an amorphous high polarity macromolecule phase (ionic conduction way 1) into which it sank, and a low polar macromolecule phase (support phase 2) which left the particle shape, and has further the 2nd ionic conduction way 3 which consists of an electrolytic solution formed in the shape of a mesh into the support phase 2. The solid polymer electrolyte manufactured by the manufacture methods 3-6 has 2 uniform phase separation structures where an electrolytic solution as shown in drawing 3 consists of an amorphous high polarity macromolecule phase (ionic conduction way 1) into which it sank, and a too amorphous low polar macromolecule phase (support phase 2).

[0033] By the manufacture methods 1 and 2, since this is made from the macromolecule matrix which consists of a macromolecule particle floc which removed and produced the dispersion-medium object from macromolecule particle dispersion liquid, it is considered that the configuration of the macromolecule

particle used as a basis remains. Moreover, in order to remain also not only between a high polarity macromolecule phase but between low polar macromolecule particles (for example, SBR particle), when it produces by the manufacture method 2, the electrolyte which dissolved into macromolecule particle dispersion liquid removes a dispersion-medium object and a solvent is infiltrated next, the electrolyte which remained between the particle dissolves and it is thought that the 2nd ionic conduction way which consists of an electrolytic solution is formed. Existence of this 2nd ionic conduction way is checked from the result of a transmission electron microscope. Moreover, the macromolecule matrix which formed the high polarity macromolecule component or the particle, and a low polar macromolecule component or a particle once it dissolved in the solvent is formation-less ***** about an amorphous phase as shown in drawing 3.

[0034] Although an example explains this invention to below an example in more detail, the contents of this invention are not restricted to those examples. In addition, the butadiene content in a low polar macromolecule, a low polar macromolecule particle, a high polarity macromolecule, and a high polarity macromolecule particle, the mixed ratio of a low polar macromolecule particle and a high polarity macromolecule particle, the mixed ratio of a low polar macromolecule component and a high polarity macromolecule component, the electrolyte of an electrolytic solution and the kind of solvent and its rate of impregnation, and the ionic conductivity of the solid polymer electrolyte obtained further are collectively shown in the table among the material used in each example. Front Naka and HPP mean a high polarity macromolecule, and LPP means a low polar macromolecule. The item of denaturation shows the existence a polar organic component and a bridge formation component, it means that A contains the carboxyl denaturation component among polar organic components, and B means containing the bridge formation component. Moreover, ethylene carbonate and PC shall express propylene carbonate and, as for DME, 1, 2-dimethoxyethane, and 2-MeTHF shall express [γ -BL / γ -butyrolactone and EC] 2-methyl tetrahydrofuran with the term of the solvent of an electrolytic solution. A mean particle diameter is the value calculated by dynamic-light-scattering measurement.

[0035] [The example by the manufacture method 1]

(Examples 1-17) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 1. Next, developed this mixed latex on the glass petri dish, it was made to dry further in 105 degrees C and a vacuum (0.01 or less Torrs) after dryness by ordinary temperature and the ordinary pressure for 24 hours for 3 hours, and the rubber-like macromolecule matrix film was obtained. Next, it was immersed in the electrolytic solution of 1 mol/l of the composition which showed this film in Table 2, and the solid polymer electrolyte of this invention was obtained. This solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength. In addition, all the electrolyte concentration in the electrolytic solution in the following examples is the same as this example, and is 1 mol/l.

[0036] (Examples 18-20) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 1. The subsequent process is the same as examples 1-17. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength. (Examples 21-23) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) that carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 1. The subsequent process is the same as examples 1-17. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0037] (Examples 24-26) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 1. The subsequent process is the same as examples 1-17. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0038] (Examples 27-29) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (Nipol 2750X5 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which has a self-bridge formation component, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 1. The subsequent process is the same as examples 1-17. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0039] O [Table 1]

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
1	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
2	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
3	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
4	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
5	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
6	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
7	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
8	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
9	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
10	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
11	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
12	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
13	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
14	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
15	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
16	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
17	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
18	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
19	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
20	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
21	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
22	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
23	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
24	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
25	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
26	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
27	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
28	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
29	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

[0040] O [Table 2]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
1	LiPF ₆	γ-BL	58.80	1.2 E-3
2	LiBF ₄	γ-BL	57.00	1.0 E-3
3	LiClO ₄	γ-BL	59.60	1.4 E-3
4	LiClO ₄	γ-BL/DME	65.00	2.8 E-3
5	LiClO ₄	PC	46.00	3.7 E-4
6	LiClO ₄	PC/EC	45.00	4.0 E-4
7	LiAsF ₆	PC/EC	43.00	3.2 E-4
8	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	63.00	2.3 E-3
9	LiClO ₄	γ-BL	48.60	8.1 E-4
10	LiPF ₆	γ-BL	47.80	8.6 E-4
11	LiBF ₄	γ-BL	48.00	5.6 E-4
12	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	47.10	7.0 E-4
13	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.50	2.2 E-3
14	LiClO ₄	PC/DME	62.70	2.7 E-3
15	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	58.00	2.3 E-3
16	LiClO ₄	γ-BL/DME	50.70	1.3 E-3
17	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	49.00	1.0 E-3
18	LiClO ₄	γ-BL	56.00	1.0 E-3
19	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	59.60	2.2 E-3
20	LiClO ₄	γ-BL/DME	55.60	1.9 E-3
21	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.2 E-3
22	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	61.00	2.1 E-3
23	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.3 E-3
24	LiClO ₄	γ-BL	57.30	9.6 E-4
25	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.80	2.1 E-3
26	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.3 E-3
27	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.0 E-3
28	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	59.30	1.0 E-3
29	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.10	9.8 E-4

[0041] [The example by the manufacture method 2]

(Examples 30-45) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 3, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 4 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. Next, developed this mixed latex on the glass petri dish, it was made to dry further in 105 degrees C and a (0.01 or less Torrs) after dryness by ordinary temperature and the ordinary pressure for 24 hours for 3 hours, and the rubber-like macromolecule matrix film was obtained. Next, it was immersed into the solvent which showed this film in Table 4, and the solid polymer electrolyte of this invention was obtained. This solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0042] (Examples 46-48) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 3, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 4 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 30-45. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0043] (Examples 49-51) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) that carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 3, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 4 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 30-45. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0044] (Examples 52-54) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 3, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 4 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 30-45. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0045] (Examples 55-57) The polystyrene / butadiene copolymer system latex containing a self-bridge formation component (Nipol 2570X5 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 3, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 4 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 30-45. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0046] O [Table 3]

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
30	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
31	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
32	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
33	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
34	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
35	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
36	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
37	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
38	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
39	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
40	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
41	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
42	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
43	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
44	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
45	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
46	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
47	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
48	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
49	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
50	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
51	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
52	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
53	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
54	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
55	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
56	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
57	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

[0047] O [Table 4]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
30	LiClO ₄	γ-BL	58.00	1.8 E-3
31	LiBF ₄	γ-BL	57.00	9.9 E-4
32	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	55.40	8.8 E-4
33	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.90	1.8 E-3
34	LiClO ₄	PC	45.00	5.0 E-4
35	LiClO ₄	PC/DME	61.00	1.9 E-3
36	LiAsF ₆	PC/EC	45.60	5.2 E-4
37	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	62.00	1.8 E-3
38	LiClO ₄	γ-BL	50.60	9.8 E-4
39	LiBF ₄	γ-BL	50.90	1.2 E-3
40	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	49.80	1.0 E-3
41	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.30	1.2 E-3
42	LiClO ₄	PC/DME	60.30	1.0 E-3
43	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.00	1.9 E-3
44	LiClO ₄	γ-BL/DME	51.00	8.9 E-4
45	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.90	1.1 E-3
46	LiClO ₄	γ-BL	51.90	1.2 E-3
47	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	49.80	1.0 E-3
48	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.20	1.2 E-3
49	LiClO ₄	γ-BL	60.00	1.2 E-3
50	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	61.00	2.3 E-3
51	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.00	8.9 E-4
52	LiClO ₄	γ-BL	49.00	1.1 E-3
53	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	51.90	1.2 E-4
54	LiClO ₄	γ-BL/DME	49.80	2.1 E-3
55	LiClO ₄	γ-BL	58.20	1.4 E-3
56	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	57.00	1.2 E-3
57	LiClO ₄	γ-BL/DME	61.00	2.1 E-3

[0048] [The example by the manufacture method 3]

(Examples 58-74) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 5. Next, developed this mixed latex on the glass petri dish, it was made to dry further in 105 degrees C and a vacuum (0.01 or less Torr) after dryness by ordinary temperature and the ordinary pressure for 24 hours for 3 hours, and the rubber-like macromolecule matrix film was obtained. Next, this film was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran) and the polymer solution was produced. The solvent in this polymer solution was removed on the same conditions as the above-mentioned dryness method, and the macromolecule matrix film was obtained. Furthermore, it was immersed into the electrolytic solution of the composition which showed this film in Table 6, and the solid polymer electrolyte of this invention was obtained. This solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0049] (Examples 75-77) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 5. The subsequent process is the same as examples 58-74. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0050] (Examples 78-80) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) that carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 5. The subsequent process is the same as examples 58-74. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0051] (Examples 81-83) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 5. The subsequent process is the same as examples 58-74. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0052] (Examples 84-86) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (Nipol 2750X5 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which has a self-bridge formation component, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 5. The subsequent process is the same as examples 58-74. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0053] O [Table 5]

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量 (wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量 (wt%)	変性	
58	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
59	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
60	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
61	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
62	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
63	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
64	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
65	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
66	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
67	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
68	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
69	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
70	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
71	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
72	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
73	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
74	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
75	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
76	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
77	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
78	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
79	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
80	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
81	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
82	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
83	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
84	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
85	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
86	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

[0054] O [Table 6]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
58	LiPF ₆	γ-BL	51.90	1.4 E-3
59	LiBF ₄	γ-BL	49.80	1.1 E-3
60	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	59.20	1.6 E-3
61	LiClO ₄	γ-BL/DME	62.30	2.3 E-3
62	LiClO ₄	PC	43.00	4.3 E-4
63	LiClO ₄	PC/DME	59.00	1.9 E-3
64	LiAsF ₆	PC/EC	44.60	2.9 E-4
65	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	64.30	2.1 E-3
66	LiClO ₄	γ-BL	49.00	6.9 E-4
67	LiPF ₆	γ-BL	48.00	5.9 E-4
68	LiBF ₄	γ-BL	49.00	8.8 E-4
69	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	47.30	6.9 E-4
70	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.8 E-3
71	LiClO ₄	PC/DME	59.30	1.7 E-3
72	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.60	2.0 E-3
73	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.20	8.9 E-4
74	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.00	8.9 E-4
75	LiClO ₄	γ-BL	58.00	1.2 E-3
76	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.10	1.0 E-3
77	LiClO ₄	γ-BL/DME	61.90	1.9 E-3
78	LiClO ₄	γ-BL	58.00	2.0 E-3
79	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	55.50	1.8 E-3
80	LiClO ₄	γ-BL/DME	56.60	1.0 E-3
81	LiClO ₄	γ-BL	59.00	9.6 E-4
82	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.20	1.9 E-3
83	LiClO ₄	γ-BL/DME	58.00	1.6 E-3
84	LiClO ₄	γ-BL	58.60	1.2 E-3
85	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	63.20	2.1 E-3
86	LiClO ₄	γ-BL/DME	56.90	9.8 E-4

[0055] [The example by the manufacture method 4]

(Examples 87-102) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 7, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 8 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. Next, developed this mixed latex on the glass petri dish, it was made to dry further in 105 degrees C and a (0.01 or less Torrs) after dryness by ordinary temperature and the ordinary pressure for 24 hours for 3 hours, and the rubber-like macromolecule matrix film was obtained. Next, this film was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran) and the polymer solution was produced. The solvent in this polymer solution was removed on the same conditions as the above-mentioned dryness method, and the macromolecule matrix film was obtained. Furthermore, it was immersed into the solvent which showed this film in Table 8, and the solid polymer electrolyte of this invention was obtained. This solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0056] (Examples 103–105) The polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX424 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation, and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 7, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 8 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 87–102. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0057] (Examples 106–108) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) that carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 7, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 8 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 87–102. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0058] (Examples 109–111) Polystyrene / butadiene copolymer system latex (NipolLX110 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1551 by Nippon Zeon Co., Ltd.) were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 7, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 8 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 87–102. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0059] (Examples 112–114) The polystyrene / butadiene copolymer system latex containing a self-bridge formation component (Nipol 2570X5 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer system latex (Nipol1571 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation were mixed so that a solid-content weight ratio might become as it is shown in Table 7, and 0.5 mols of electrolytes shown in Table 8 were further dissolved to the unit formed element weight of a mixed latex into the mixed latex. The subsequent process is the same as examples 87–102. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0060] O [Table 7]

実施例 番号	LPP 粒子			HPP 粒子			LPP/ HPP 重量比
	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	平均粒径 (μm)	ブタジエン 量(wt%)	変性	
87	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
88	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
89	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
90	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
91	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
92	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
93	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
94	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	30/70
95	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
96	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
97	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
98	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
99	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
100	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	50/50
101	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
102	0.15	50.00	A	0.14	60.00	A	70/30
103	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
104	0.15	50.00	A	0.19	60.00		30/70
105	0.15	50.00	A	0.19	60.00		50/50
106	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
107	0.05	70.00		0.14	60.00	A	30/70
108	0.05	70.00		0.14	60.00	A	50/50
109	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
110	0.05	70.00		0.19	60.00		30/70
111	0.05	70.00		0.19	60.00		50/50
112	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
113	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	30/70
114	0.10	50.00	B	0.14	60.00	A	50/50

[0061] O [Table 8]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
87	LiClO ₄	γ-BL	55.00	1.7 E-3
88	LiBF ₄	γ-BL	56.30	1.4 E-3
89	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	58.90	1.1 E-3
90	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.10	2.1 E-3
91	LiClO ₄	PC	45.00	7.1 E-4
92	LiClO ₄	PC/DME	60.00	1.9 E-3
93	LiAsF ₆	PC/EC	48.00	8.8 E-4
94	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	60.00	2.2 E-3
95	LiClO ₄	γ-BL	49.00	9.0 E-4
96	LiBF ₄	γ-BL	50.20	6.8 E-4
97	LiCF ₃ SO ₃	γ-BL	51.30	7.1 E-4
98	LiClO ₄	γ-BL/DME	55.20	1.5 E-3
99	LiClO ₄	PC/DME	57.30	1.2 E-3
100	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	1.1 E-3
101	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.00	2.1 E-3
102	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	62.40	2.6 E-3
103	LiClO ₄	γ-BL	52.00	8.6 E-4
104	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	57.60	1.4 E-3
105	LiClO ₄	γ-BL/DME	53.90	9.4 E-4
106	LiClO ₄	γ-BL	55.30	1.2 E-3
107	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	1.1 E-3
108	LiClO ₄	γ-BL/DME	60.00	2.1 E-3
109	LiClO ₄	γ-BL	54.30	8.6 E-4
110	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	58.00	1.9 E-3
111	LiClO ₄	γ-BL/DME	57.00	1.1 E-3
112	LiClO ₄	γ-BL	55.00	9.5 E-4
113	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	56.90	9.3 E-4
114	LiClO ₄	γ-BL/DME	59.10	1.1 E-3

[0062] [The example by the manufacture method 5]

(Examples 115-119) It mixed by the weight ratio which showed polystyrene / butadiene copolymer (NipolNS [by Nippon Zeon Co., Ltd.] - 210), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (Acrylonitrile/butadiene copolymer 530 made from Scientific Polymer) in Table 9, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was produced. Next, the polymer solution was developed on the glass petri dish, it was made to dry further in 105 degrees C and a vacuum (0.01 or less Torrs) after dryness by ordinary temperature and the ordinary pressure for 24 hours for 3 hours, the solvent was removed, and the rubber-like macromolecule matrix film was obtained. Next, it was immersed into the electrolytic solution of the composition which showed this film in Table 10, and the solid polymer electrolyte of this invention was obtained. This solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0063] (Examples 120-123) It mixed by the weight ratio which showed polystyrene / butadiene copolymer (NipolNS [by Nippon Zeon Co., Ltd.] - 210), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (super-[by Nippon Zeon Co., Ltd.] high grade NBR FN- 4001) in Table 9, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was obtained. The process after it is the same as examples 115-119. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0064] (Example 124) It mixed by the weight ratio which showed the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (Nipol 1072 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation with polystyrene / butadiene copolymer (NipolNS[by Nippon Zeon Co., Ltd.]- 210) in Table 9, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was obtained. The process after it is the same as examples 115-119. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0065] (Example 125) It mixed by the weight ratio which showed the polystyrene / butadiene copolymer (Nipol1009 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (super-[by Nippon Zeon Co., Ltd.] high grade NBR FN- 4001) containing the bridge formation component in Table 9, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was obtained. The process after it is the same as examples 115-119. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0066] O [Table 9]

実施例 番号	LPP 成分		HPP 成分		LPP/ HPP 重量比
	ブタジエン量(wt%)	変性	ブタジエン量(wt%)	変性	
115	75.00		49.00		30/70
116	75.00		49.00		30/70
117	75.00		49.00		50/50
118	75.00		49.00		50/50
119	75.00		49.00		70/30
120	75.00		60.00		30/70
121	75.00		60.00		30/70
122	75.00		60.00		50/50
123	75.00		60.00		50/50
124	75.00		73.00		30/70
125	76.50	B	60.00	A	30/70

[0067] O [Table 10]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
115	LiClO ₄	γ-BL	47.20	E-4
116	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	52.10	E-3
117	LiClO ₄	γ-BL	44.60	E-4
118	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.00	E-3
119	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	46.90	E-4
120	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
121	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	46.10	E-4
122	LiClO ₄	γ-BL	43.90	E-4
123	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	48.90	E-4
124	LiClO ₄	γ-BL	50.90	E-4
125	LiClO ₄	γ-BL	53.80	E-3

[0068] [The example by the manufacture method 6]

(Examples 126-130) It mixed by the weight ratio which showed polystyrene / butadiene copolymer (NipolNS [by Nippon Zeon Co., Ltd.]- 210), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (Acrylonitrile/butadiene copolymer 530 made from Scientific Polymer) in Table 11, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was produced. Furthermore, it was made to dissolve so that it may become 0.5 mol/l to a macromolecule weight into this polymer solution, and the electrolyte shown in

Table 12 was made into the macromolecule/electrolytic solution. Next, the macromolecule/electrolytic solution was developed on the glass petri dish, it was made to dry further in 105 degrees C and a vacuum (0.01 or less Torrs) after dryness by ordinary temperature and the ordinary pressure for 24 hours for 3 hours, the solvent was removed, and the rubber-like macromolecule matrix film was obtained. Next, it was immersed into the solvent which showed this film in Table 12, and the solid polymer electrolyte of this invention was obtained. This solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0069] (Examples 131-134) It mixed by the weight ratio which showed polystyrene / butadiene copolymer (NipolNS[by Nippon Zeon Co., Ltd.]- 210), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (super-[by Nippon Zeon Co., Ltd.] high grade NBR FN- 4001) in Table 11, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was obtained. Furthermore, it was made to dissolve so that it may become 0.5 mol/l to a macromolecule weight into this polymer solution, and the electrolyte shown in Table 12 was made into the macromolecule/electrolytic solution. The process after it is the same as examples 126-130. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0070] (Example 135) It mixed by the weight ratio which showed the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (Nipol 1072 by Nippon Zeon Co., Ltd.) which carried out carboxyl denaturation with polystyrene / butadiene copolymer (NipolNS[by Nippon Zeon Co., Ltd.]- 210) in Table 11, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was obtained. Furthermore, it was made to dissolve so that it may become 0.5 mol/l to a macromolecule weight into this polymer solution, and the electrolyte shown in Table 12 was made into the macromolecule/electrolytic solution. The process after it is the same as examples 126-130. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0071] (Example 136) It mixed by the weight ratio which showed the polystyrene / butadiene copolymer (Nipol1009 by Nippon Zeon Co., Ltd.), and the polyacrylonitrile / butadiene copolymer (super-[by Nippon Zeon Co., Ltd.] high grade NBR FN- 4001) containing the bridge formation component in Table 11, it was dissolved into the solvent (tetrahydrofuran), and the polymer solution was obtained. Furthermore, it was made to dissolve so that it may become 0.5 mol/l to a macromolecule weight into this polymer solution, and the electrolyte shown in Table 12 was made into the macromolecule/electrolytic solution. The process after it is the same as examples 126-130. The obtained solid-polymer-electrolyte film maintained the rubbery state, and showed sufficient mechanical strength.

[0072] O [Table 11]

実施例 番号	LPP 成分		HPP 成分		LPP/ HPP 重量比
	ブタジエン量(wt%)	変性	ブタジエン量(wt%)	変性	
126	75.00		49.00		30/70
127	75.00		49.00		30/70
128	75.00		49.00		50/50
129	75.00		49.00		50/50
130	75.00		49.00		70/30
131	75.00		60.00		30/70
132	75.00		60.00		30/70
133	75.00		60.00		50/50
134	75.00		60.00		50/50
135	75.00		73.00		30/70
136	76.50	B	60.00	A	30/70

[0073] O [Table 12]

実施例 番号	電解質溶液			イオン電導率 (S/cm)
	電解質	溶媒	含浸率 (wt%)	
126	LiClO ₄	γ-BL	48.90	E-4
127	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	53.90	E-3
128	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
129	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	50.20	E-3
130	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.60	E-4
131	LiClO ₄	γ-BL	45.60	E-4
132	LiAsF ₆	EC/2Me-THF	48.90	E-4
133	LiClO ₄	γ-BL	46.90	E-4
134	LiAsF ₆	EC/2Me-TMF	50.10	E-3
135	LiClO ₄	γ-BL	50.90	E-4
136	LiClO ₄	γ-BL	55.90	E-3

[0074]

[Effect of the Invention] Since ion conductivity is demonstrated by the electrolytic solution of the 2nd ionic conduction way formed in the shape of a mesh into the support phase which consists of the electrolytic solution and/or low polar macromolecule which sank into the high polarity macromolecule phase which forms an ionic conduction way according to the solid polymer electrolyte of this invention as explained in full detail above, ion conductivity large improvement is attained as compared with the conventional solid polymer electrolyte. Moreover, for the support phase, since it consists of a low polar macromolecule, it is not plasticized by sinking [of an electrolytic solution] in, and sufficient mechanical strength is *****.

Moreover, according to the manufacture method of the solid polymer electrolyte of this invention, distribution of a macromolecule particle, the dissolution of a macromolecule, solvent removal, sinking [of liquid] in, etc. are simple, and it becomes possible to manufacture a solid polymer electrolyte with the property which was excellent in the above with low operation of cost, therefore — according to this invention — a mechanical strength — excelling — in addition — and the solid polymer electrolyte which has high ionic conductivity can be obtained at a simple process by the low cost

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1 is the cross section showing the structure of an example of the solid polymer electrolyte produced by the manufacture method 1 of this invention. Drawing 2 is the cross section showing the structure of an example of the solid polymer electrolyte produced by the manufacture method 2 of this invention. Drawing 3 is the cross section showing the structure of an example of the solid polymer electrolyte produced by the manufacture methods 3-6 of this invention. Drawing 4 is a photograph in which the particulate structure of the solid polymer electrolyte produced by the manufacture method 1 of this invention is shown.

[Description of Notations]

1 [— 2nd ionic conduction way] — An ionic conduction way, 2 — A support phase, 3

[Translation done.]

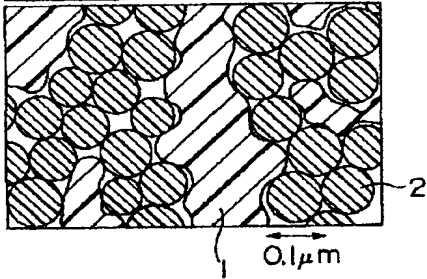
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

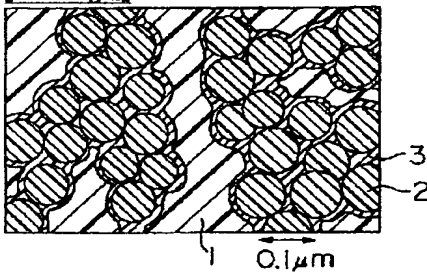
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

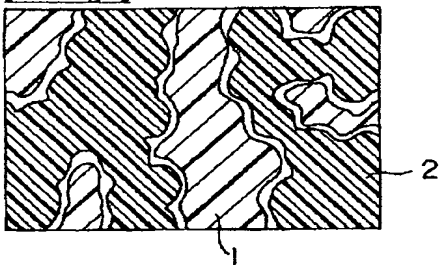
[Drawing 1]



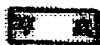
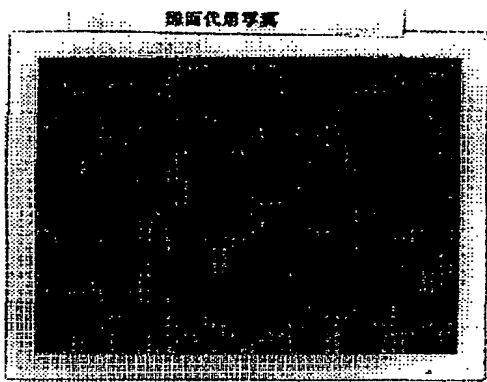
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]